

523,702

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

07 FEB 2005

(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/014924 A1(51) 国際特許分類: C07F 7/21, C08F  
4/06, 12/04, 20/10, C08G 77/28, 77/442

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010084

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-229790 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP  
特願 2002-378150  
2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 工司  
(OHNO, Kohji) [JP/JP]; 〒611-0011 京都府 宇治市  
五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究部門  
1 Kyoto (JP). 辻井 敬亘 (TSUJII, Yoshinobu) [JP/JP];  
〒611-0011 京都府 宇治市 五ヶ庄 京都大学化学研  
究所 有機材料化学研究部門 1 Kyoto (JP). 福田 猛  
(FUKUDA, Takeshi) [JP/JP]; 〒611-0011 京都府 宇治  
市 五ヶ庄 京都大学化学研究所 有機材料化学研究  
部門 1 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

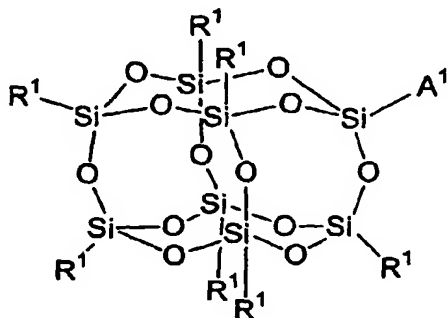
添付公開書類:

— 国際調査報告書

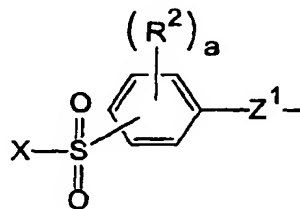
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): チッソ  
株式会社 (CHISSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-  
0005 大阪府 大阪市北区 中之島三丁目 6 番 3 2 号  
Osaka (JP).

(54) Title: SILICON COMPOUND

(54) 発明の名称: ケイ素化合物



(1)



(2)

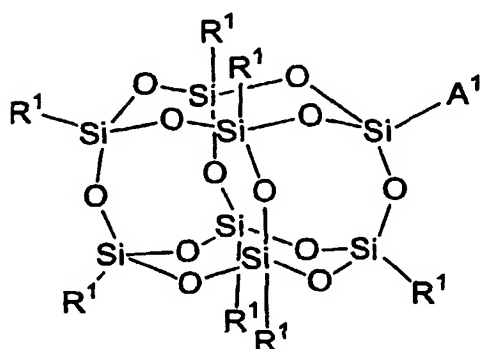
(57) Abstract: A silicon compound represented by the formula (1). In the formula (1), R<sup>1</sup>'s each independently is hydrogen or a group selected from the group consisting of alkyl, (un)substituted aryl, and (un)substituted arylalkyl and A<sup>1</sup> is an organic group substituted by a halogenated sulfonyl group, and preferably is a group represented by the formula (2). In the formula (2), X is halogeno, R<sup>2</sup> is alkyl, a is an integer of 0 to 2, and Z<sup>1</sup> is a single bond or C<sub>1-10</sub> alkylene. (1) (2) The silicon compound is a silsesquioxane derivative which functions as an excellent radical polymerization initiator capable of forming a living polymer. For example, when an acrylic monomer is caused to coexist with the silsesquioxane to initiate polymerization, an acrylic polymer the molecule of which extends from one site in the silsesquioxane structure can be formed. Since the halogenated sulfonyl group has strong electrophilicity, various silsesquioxane derivatives can be synthesized by reacting the silicon compound with various nucleophilic reagents. The silicon compound can hence be used as an intermediate useful in organic syntheses.

[続葉有]

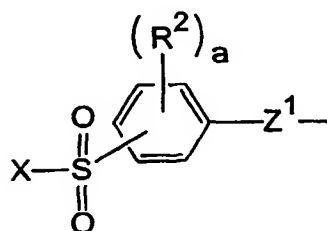
WO 2004/014924 A1

(57) 要約:

式(1)で示されるケイ素化合物。式(1)において、 $R^1$ は水素原子、アルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^1$ はハロゲン化スルフォニル基によって置換された有機基であり、式(2)で示される基が好ましい。式(2)において、 $X$ はハロゲンであり、 $R^2$ はアルキルであり、 $a$ は0～2の整数であり、 $Z^1$ は単結合または炭素数1～10のアルキレンである。



(1)



(2)

本発明が提供するケイ素化合物は、優れたリビング重合性のラジカル重合開始機能を有するシルセスキオキサン誘導体である。例えば、アクリル系モノマーを共存させることにより重合を開始させて、本発明のシルセスキオキサンの構造の1点を起点にしてアクリル系ポリマーを形成させることができる。また、本発明が提供するケイ素化合物は、ハロゲン化スルフォニル基が強い求電子性を有するため、種々の求核試薬を反応させることにより、各種シルセスキオキサン誘導体を合成することが可能であり、有機合成に有用な中間体として活用することができる。

## 明 細 書

## ケイ素化合物

技術分野

- 本発明は、重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体に関する。

背景技術

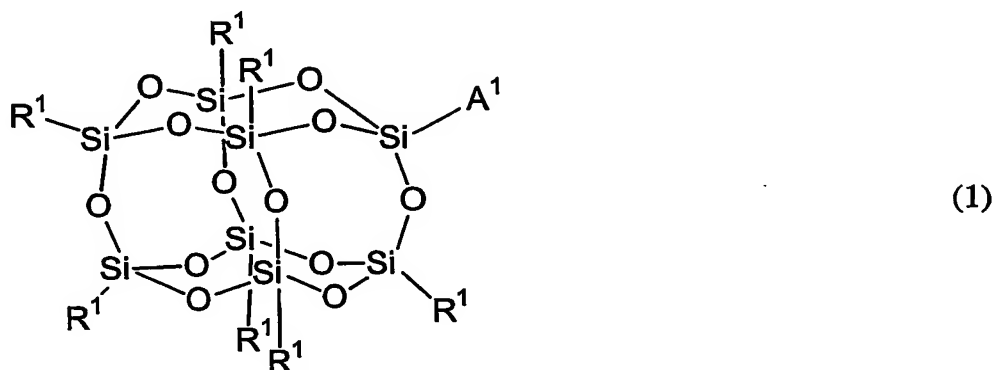
- 高分子化合物が汎用的な構造形成材料としてのみならず、高度な機能や性能を有する高付加価値型材料として様々な分野で利用されるようになり、高分子材料を精密な設計のもとに製造することの重要性が増している。シルセスキオキサンを無機成分として含む有機－無機複合材料にあっても、新しい機能性高分子材料を創成することは極めて重要である。このような材料は、構造の明確な高分子化合物を合成し、その分子的な性質と分子集合体としての性質をそれぞれ精密に解析することによって両者の相関を明らかにし、これを設計指針とすることによって得られる。しかしながら、従来の有機－無機複合材料は、かならずしも構造制御された高分子を有機成分として含まず、また多くはシルセスキオキサンと有機ポリマーとの機械的なブレンド等により得られているので、複合体の分子集合体としての構造を制御することは極めて困難であった。

20 発明の開示

本発明の目的は、重合性単量体に対してリビングラジカル重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体を提供することによって、従来の有機－無機複合材料に関する上記の問題点を解決することである。

- 25 上記の課題は、下記の構成からなる本発明によって解決される。

[1] 式(1)で示されるケイ素化合物。



式 (1) において、7 個の  $R^1$  は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $A^1$  はハロゲン化スルフォニル基によって置換された有機基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

[2] 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、水素、炭素数 1 ~ 45 のアルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

ここに、この炭素数 1 ~ 45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  または  $-CH=CH-$  で置き換えられてもよい。

[3] 式 (1) 中の 7 個の  $R^1$  が、水素および炭素数 1 ~ 30 のアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数 1 ~ 30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられても



よい。

〔4〕式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1～20のアルケニルおよび、炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕項に記載のケイ

5 素化合物。

ここに、炭素数1～20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き

10 換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

〔5〕式(1)中の7個の $R^1$ が、ナフチルおよび任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕項に記載のケイ素化合物。

ここに、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、  
15 またはフェニレンで置き換えられてもよい。

〔6〕式(1)中の7個の $R^1$ が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕項に記載のケイ素化合物。

20 ここに、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=C$

25  $H-$ で置き換えられてもよい。

〔7〕式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、〔1〕項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてよい。

- 10 [8] 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ が、炭素数1～8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

- 20 フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてよい。

[9] 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ が、フェニル、ナフチル、およびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

ここに、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-\text{C}$

H<sub>2</sub>—は—O—で置き換えられてよい。

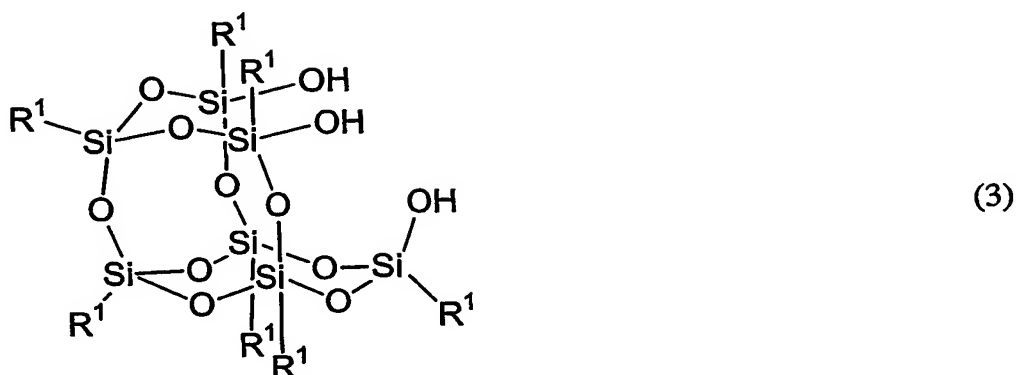
[10] 式(1)中の7個のR<sup>1</sup>がエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、または非置換のフェニルである、[1]項に記載のケイ素化合物。

- 5 [11] 式(1)中の7個のR<sup>1</sup>が非置換のフェニルである、[1]項に記載のケイ素化合物。

[12] [1]項に記載の式(1)中のA<sup>1</sup>が、式(2)で示される基である、[1]～[11]のいずれか1項に記載のケイ素化合物。

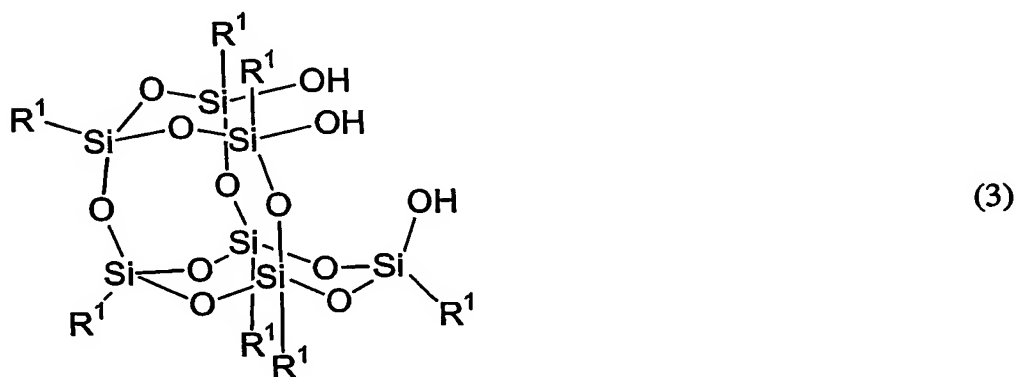


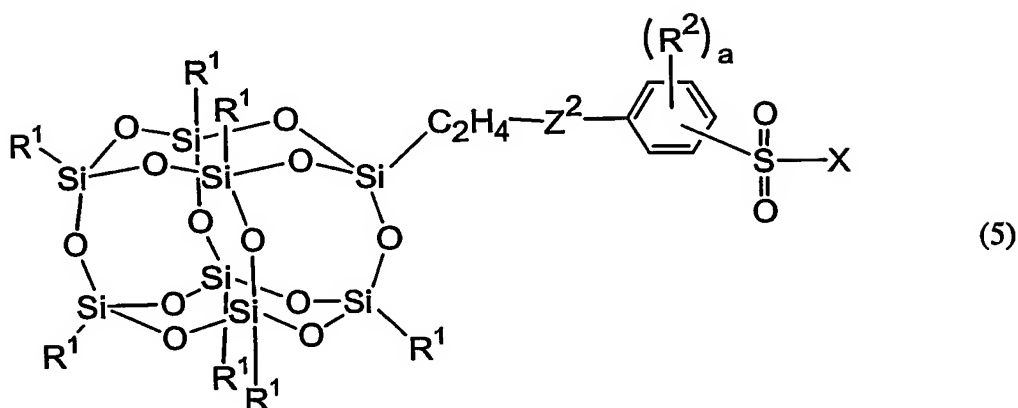
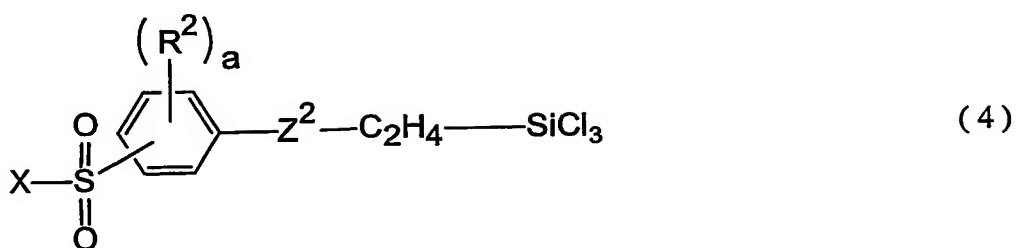
- 10 式(2)において、Xはハロゲンであり、R<sup>2</sup>は炭素数1～3のアルキルであり、aは0～2の整数であり、Z<sup>1</sup>は単結合または炭素数1～10のアルキレンである。この炭素数1～10のアルキレンにおいて、任意の—CH<sub>2</sub>—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい。ハロゲン化スルフォニルおよびR<sup>2</sup>のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。
- 15 [13] 式(2)中のZ<sup>1</sup>がZ<sup>2</sup>—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—である、[12]項に記載のケイ素化合物。
- ここに、Z<sup>2</sup>は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の—CH<sub>2</sub>—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい。
- 20 [14] 式(2)において、Z<sup>1</sup>が—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—であり、Xが塩素または臭素であり、aが0である、[12]項に記載のケイ素化合物。
- [15] 式(3)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることを特徴とする、[1]項に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



- 式 (3) において、7 個の R<sup>1</sup> は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の -CH<sub>2</sub>- は -O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の -CH<sub>2</sub>- は -O- または -CH=CH- で置き換えられてもよい。

[16] 式 (3) で示される化合物に式 (4) で示される化合物を反応させることを特徴とする、式 (5) で示されるケイ素化合物の製造方法。





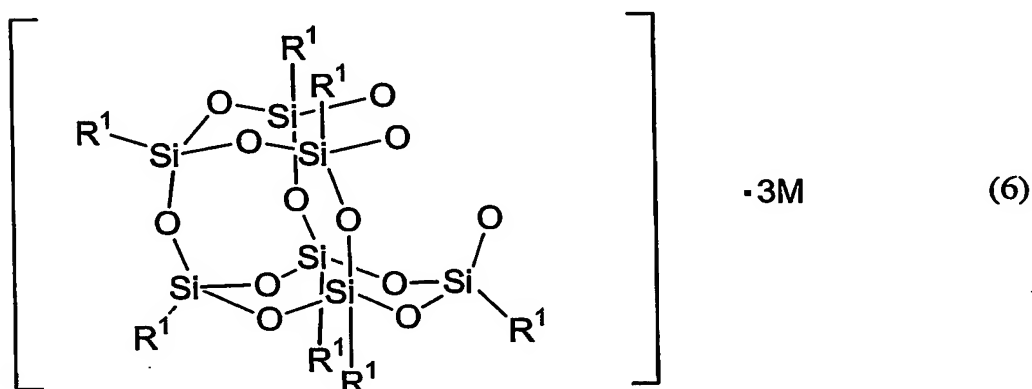
式(3)中の $R^1$ は、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である。ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。

そして式 (5) 中の  $R^1$  は、式 (3) 中の  $R^1$  と同一の意味を有する。

式(4)において、Xはハロゲンであり、R<sup>2</sup>は炭素数1～3のアルキルであり、aは0～2の整数であり、Z<sup>2</sup>は単結合または炭素数1～8のアルキレンである。炭素数1～8のアルキレンにおいて、任意の—CH<sub>2</sub>—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよびR<sup>2</sup>のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

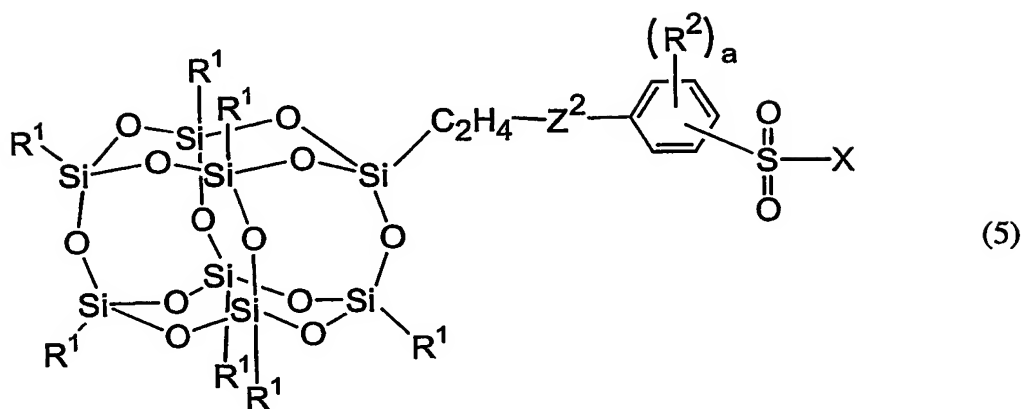
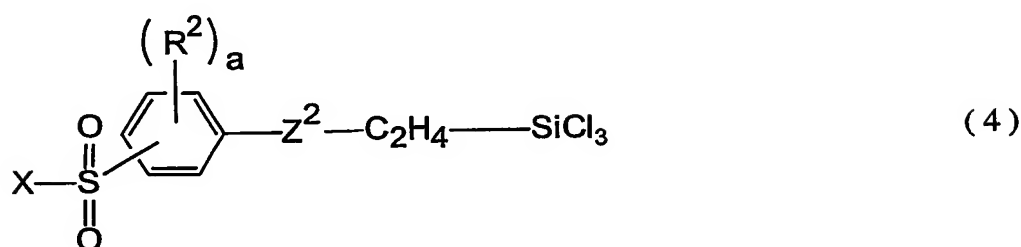
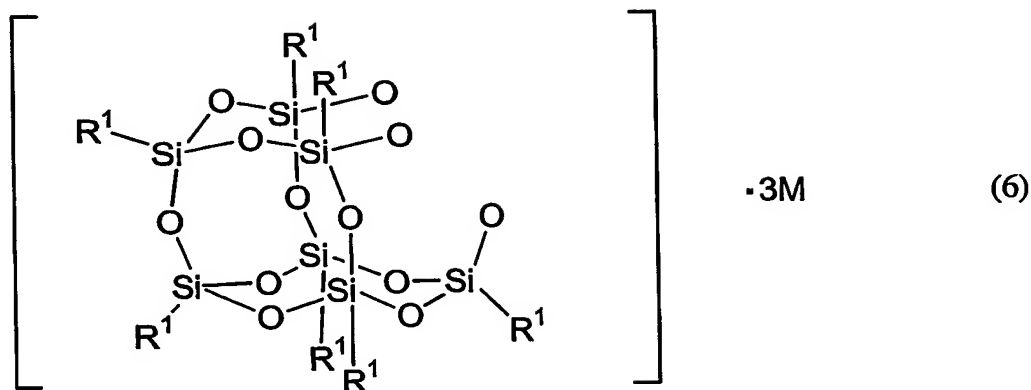
式(5)におけるX、 $R^2$ 、a、および $Z^2$ の意味、並びにハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、式(4)におけるこれらとそれぞれ同一である。

- 5 [17] 式(6)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることを特徴とする、[1]項に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



- 式(6)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択  
 10 される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き  
 15 換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[18] 式(6)で示される化合物に式(4)で示される化合物を反応させることを特徴とする、式(5)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(6)において、 $R^1$ は炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のア

ルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の  $-\text{CH}_2-$  は  $-\text{O}-$  で置き換えられてもよい。

そして式 (5) 中の  $\text{R}^1$  は、式 (6) 中の  $\text{R}^1$  と同一の意味を有する。

式 (4) において、 $\text{X}$  はハロゲンであり、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～3 のアルキルであり、

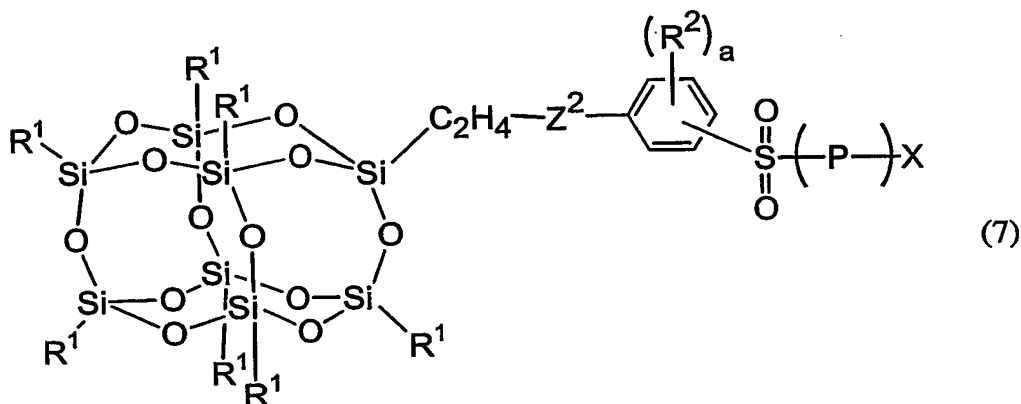
- 5  $a$  は 0～2 の整数であり、 $\text{Z}^2$  は単結合または炭素数 1～8 のアルキレンである。  
炭素数 1～8 のアルキレンにおいて、任意の  $-\text{CH}_2-$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$  または  $-\text{OCO}-$  で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよび  $\text{R}^2$  のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

式 (5) における  $\text{X}$ 、 $\text{R}^2$ 、 $a$ 、および  $\text{Z}^2$  の意味、並びにハロゲン化スルフォニル

- 10 および  $\text{R}^2$  のベンゼン環への結合位置は、式 (4) におけるこれらとそれぞれ同一である。

[19] [1] 項に記載の式 (1) で示されるケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体を重合することによって得られる重合体。

- 15 [20] [18] 項に記載の式 (5) で示される化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体を重合して得られる、式 (7) で示される重合体。



式 (7) における  $\text{R}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{R}^2$ 、 $a$  および  $\text{X}$  の意味、並びにベンゼン環へのハロゲン化スルフォニルおよび  $\text{R}^2$  の結合位置は、[18] 項に記載の式 (6) におけるこれらと同一であり、 $\text{P}$  はビニル系重合体である。

- 20 [21] ビニル系単量体が (メタ) アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 つである、[19] または [20] 項に記載の重



合体。

[22] ビニル系単量体が(メタ)アクリル酸誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、[19]または[20]項に記載の重合体。

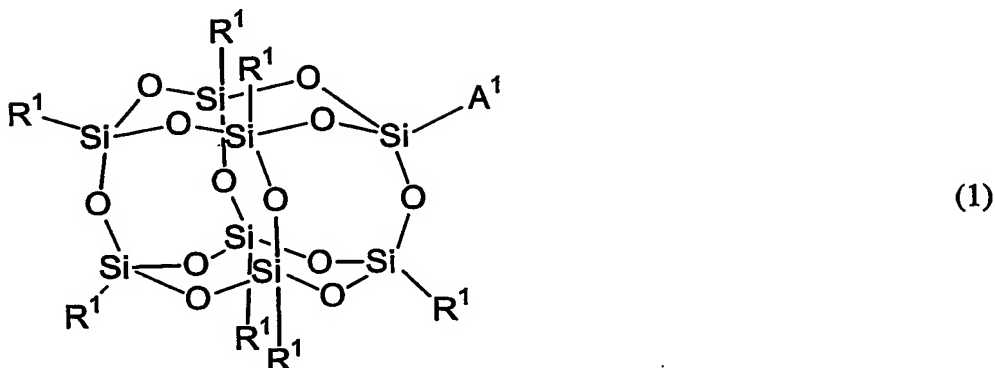
[23] 開始剤として[1]項に記載の式(1)で示される化合物を用い、触媒として遷移金属錯体を用いることを特徴とするビニル系単量体の重合方法。

[24] [18]項に記載の式(5)で示される化合物を開始剤として用い、触媒として遷移金属錯体を用いてビニル系単量体を重合することを特徴とする、[20]項に記載の式(7)で示される重合体の製造方法。

#### 10 発明を実施するための最良の形態

以下の説明では、式(1)で示される化合物を化合物(1)と表記することがある。式(2)で示される化合物を化合物(2)と表記することがある。他の式で示される化合物も、同様の簡略化法により表記することがある。

本発明において、アルキルおよびアルキレンは、いずれも直鎖の基であってよいし、分岐された基であってよい。例えば、アルキル中の2つの $-\text{CH}_2-$ が、 $-\text{O}-$ および $-\text{CH}=\text{CH}-$ でそれぞれ置き換えられた基は、アルキルオキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルであり、これらの基におけるアルキル、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれも、直鎖の基であってよいし、分岐された基であってよい。シクロアルキルおよびシクロアルケニルは、どちらも架橋環構造の基であってよいし、そうでなくてもよい。本発明で用いる「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意に選択できることを示す場合に用いられる。但し、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいと定義するときには、連続する複数の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられる場合を含まないし、ケイ素原子に結合する $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられる場合も含まない。



式(1)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である。すべての $R^1$ が同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個の $R^1$ が異なる基で構成される場合の

5 例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なる $R^1$ を有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

10

$R^1$ がアルキルであるとき、その炭素数は1～45である。好ましい炭素数は1～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数2～20のアルキルオキシアルケニル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの

15

20

基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8である。

- 炭素数1～30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、
- 5   ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。
- 炭素数1～30のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフル
- 10   オロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。炭素数2～29のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数1～8のアル
- 15   キルにおいて1個の-CH<sub>2</sub>-がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの-CH<sub>2</sub>-がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの-CH<sub>2</sub>-がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。
- 20   炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数2～20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数1～8のアルキルにおいて1個の-CH<sub>2</sub>-がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノ
- 25   ルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

式(1)中のR<sup>1</sup>が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、お

よび非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素原子、塩素原子および臭素である。炭素数1～10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、 $R^1$ が置換または非置換のアリールである場合

5 の好ましい例は、非置換のフェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-

10 -プロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-

15 -デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、(4-メトキシ)フェニル、(4-エトキシ)フェニル、(4-プロポキシ)フェニル、(4-ブトキシ)フェニル、(4-ペンチルオキシ)フェニル、(4-ヘプチルオキシ)フェニル、(4-デシルオキシ)フェニル、(4-オクタデシル

20 オキシ)フェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えら

25 れた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェノキシフェニル、3-(フェニルメチル)フェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1

個の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられた例である。

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

次に、式(1)中の $\text{R}^1$ が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオ

ロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) エチル、3- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル) プロピル、2- (2-フルオロフェニル) プロピル、2- (4-フルオロフェニル) プロピルなどである。

- 5      ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロ
- 10      ロフェニルメチル、2- (2-クロロフェニル) エチル、2- (4-クロロフェニル) エチル、2- (2, 4, 5-クロロフェニル) エチル、2- (2, 3, 6-クロロフェニル) エチル、3- (3-クロロフェニル) プロピル、3- (4-クロロフェニル) プロピル、3- (2, 4, 5-トリクロロフェニル) プロピル、3- (2, 3, 6-トリクロロフェニル) プロピル、4- (2-クロロフェニル) ブチル、4-
- 15      - (3-クロロフェニル) ブチル、4- (4-クロロフェニル) ブチル、4- (2, 3, 6-トリクロロフェニル) ブチル、4- (2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1- (3-クロロフェニル) エチル、1- (4-クロロフェニル) エチル、2- (4-クロロフェニル) プロピル、2- (2-クロロフェニル) プロピル、1- (4-クロロフェニル) ブチルなどである。

- 20      フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2- (4-ブロモフェニル) エチル、3- (4-ブロモフェニル) プロピル、3- (3-ブロモフェニル) プロピル、4- (4-ブロモフェニル) ブチル、1- (4-ブロモフェニル) エチル、2- (2-ブロモフェニル) プロピル、2- (4-ブロモフェニル) プロピルなどである。
- 25

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニル

- アルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル)エチル、2-(3-メチルフェニル)エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)エチル、2-(4-エチルフェニル)エチル、2-(3-エチルフェニル)エチル、1-(4-メチルフェニル)エチル、1-(3-メチルフェニル)エチル、1-(2-メチルフェニル)エチル、2-(4-メチルフェニル)プロピル、2-(2-メチルフェニル)プロピル、2-(4-エチルフェニル)プロピル、2-(2-エチルフェニル)プロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)ブチル、(4-(1-メチルエチル)フェニル)メチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル)エチル、2-(4-(1-メチルエチル)フェニル)プロピル、2-(3-(1-メチルエチル)フェニル)プロピルなどである。
- 15   ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-(トリフルオロメチル)フェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチルなどである。
- 25

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、2-(3-(メトキシメチル)フェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピルなどである。

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-\text{CH}_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-\text{CH}_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニルメチル、3-ビフェニルエチル、4-ビフェニルエチル、4-ビフェニルプロピル、2-(2-ビフェニル)プロピル、2-(4-ビフェニル)プロピルなどである。

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2,5-ジメトキシ-3,4,6-トリメチルフェニル)プロピル



ル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、(2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニル)メチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。

アルキレンの-CH<sub>2</sub>-が-O-または-CH=CH-で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-フェノキシエチル、3-フェノキシプロピル、4-フェノキシブチル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

$R^1$ の最も好ましい例は、炭素数2～8のアルキル（エチル、イソブチル、イソオクチルなど）、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも1つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、フェノキシエチルおよびフェノキシプロピルである。

式(1)中の $A^1$ は、ハロゲン化スルフォニル基を有する有機基である。このハロゲン化スルフォニル基をラジカル重合の開始基とする重合方法として、原子移動ラジカル重合 (Atom transfer radical polymerization) 法が知られている。この方法では、周期律表第8族、9族、10族または11族元素を中心の金属原子とする金属錯体を触媒として用いる。この原子移動ラジカル重合において、ハロゲン化スルフォニル基が優れた重合開始能を有することが知られている。そして、この重合がリビング重合的であることもよく知られている。即ち、化合物(1)は、遷移金属錯体の存在下で優れた重合開始能を有し、リビング重合性を維持し続けることができる。そして化合物(1)は、あらゆるラジカル重合性単量体に対して重合を開始させることが可能である。

なお、ハロゲン化スルフォニル基は強い求電子性を有するため、本発明のケイ素化合物に、種々の求核試薬を反応させることにより、各種シルセスキオキサン誘導体を合成することができる。例えば、酸性条件下で加水分解することによるスルホン酸への変換、加水分解によってスルホン酸へ変換し、次いで水酸化ナトリウムで処理することによるスルホン酸塩への変換、塩基性条件下で種々のアルコール類と反応させることによるスルホン酸エステルへの変換、アンモニアまたはアミンで処理することによるスルホン酸アミドへの変換が可能である。このような反応性を有するため、本発明のケイ素化合物を保護基として利用することが可能であるし、またスルホン酸アミドの誘導体を、スルファ剤（例えば、抗細菌薬など）として利用することも可能である。各種の還元剤（例えば、水素化リチウムアルミ

ニウムなど)を用いてメルカプト基への変換を行うことも可能である。各種芳香族系のグリニヤール試薬によって、芳香族スルホンへ誘導することもできる。即ち、化合物(1)は、重合開始剤としてだけでなく、各種の有機合成に有用な中間体として活用することができる。

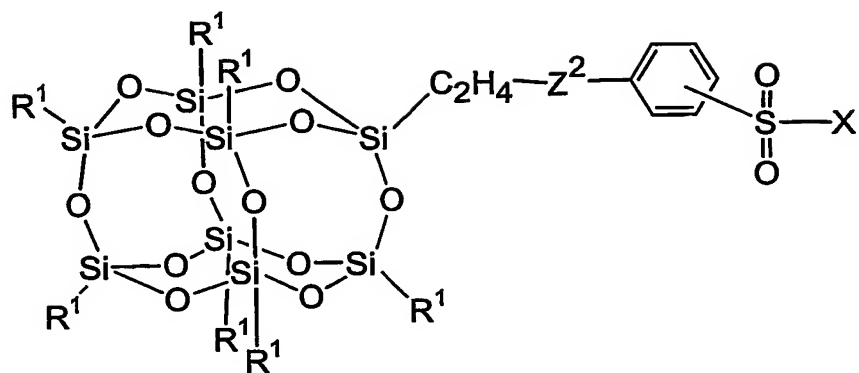
- 5      $A^1$ の好ましい例は、式(2)で示される基である。



- 式(2)において、Xはハロゲンであり、 $R^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、 $a$ は0～2の整数であり、 $Z^1$ は単結合または炭素数1～10のアルキレンである。炭素数1～10のアルキレンにおいて、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。ハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。そして、 $Z^1$ は $Z^2-C_2H_4-$ であることが好ましい。このとき $Z^2$ は、単結合または炭素数1～8のアルキレンであって、このアルキレン中の隣接しない一個以上の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい。最も好ましい $Z^2$ の例は $-C_2H_4-$ である。ハロゲンの例は、Cl、Br、Iなどである。原子移動ラジカル重合の開始基としては、ClおよびBrが最も好ましい。好ましい $a$ は0である。
- 10
- 15

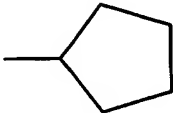
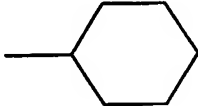
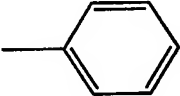
- 次に、本発明のケイ素化合物について、その具体例の一部を、表1で定義される記号を用いて表2および3に示す。これらの例は、下記の式(8)についての例である。この式において、 $R^1$ は、エチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、またはフェニルであり、 $Z^2$ は単結合または $-CH_2-$ である。
- 20

22



(8)

&lt;表 1&gt;

記 号	化 学 式
Et	$-\text{C}_2\text{H}_5$
iBu	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
iOc	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
TFPr	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
CP	
CH	
Ph	
—	単結合
C1	$-\text{CH}_2-$
C2	$-\text{C}_2\text{H}_4-$
C3	$-\text{C}_3\text{H}_6-$
C4	$-\text{C}_4\text{H}_8-$
C5	$-\text{C}_5\text{H}_{10}-$
CL	$-\text{Cl}$
BR	$-\text{Br}$

&lt;表 2&gt;

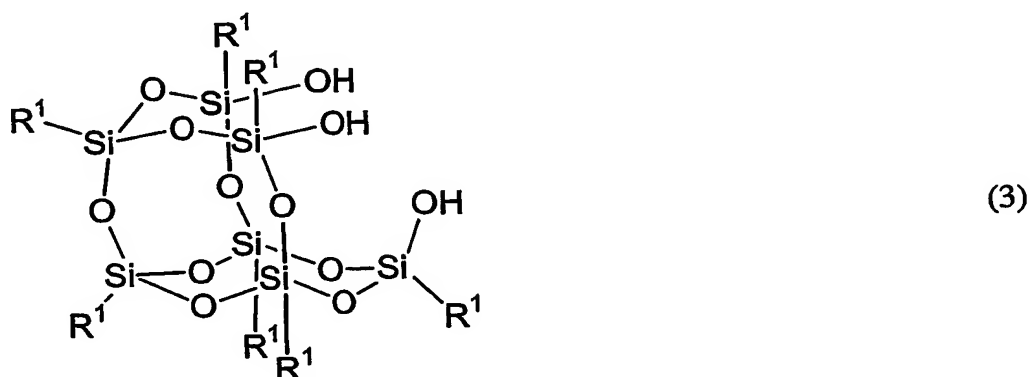
No.	R <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	X	式(8)
1	Et	-	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
2	iBu	-	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
3	iOc	-	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
4	TFPr	-	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
5	CP	-	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
6	CH	-	CL	(CH-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
7	Ph	-	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
8	Et	C1	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
9	iBu	C1	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
10	iOc	C1	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
11	TFPr	C1	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
12	CP	C1	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
13	CH	C1	CL	(CH-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
14	Ph	C1	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
15	Et	C2	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
16	iBu	C2	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
17	iOc	C2	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
18	TFPr	C2	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
19	CP	C2	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
20	CH	C2	CL	(CH-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
21	Ph	C2	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
22	Et	C3	CL	(Et-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
23	iBu	C3	CL	(iBu-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
24	iOc	C3	CL	(iOc-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
25	TFPr	C3	CL	(TFPr-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
26	CP	C3	CL	(CP-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
27	CH	C3	CL	(CH-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
28	Ph	C3	CL	(Ph-) <sub>7</sub> (CL-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>

&lt;表 3&gt;

No.	R <sup>1</sup>	Z <sup>2</sup>	X	式(8)
1	Et	-	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
2	iBu	-	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
3	iOc	-	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
4	TFPr	-	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
5	CP	-	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
6	CH	-	BR	(CH-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
7	Ph	-	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C2-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
8	Et	C1	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
9	iBu	C1	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
10	iOc	C1	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
11	TFPr	C1	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
12	CP	C1	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
13	CH	C1	BR	(CH-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
14	Ph	C1	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C3-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
15	Et	C2	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
16	iBu	C2	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
17	iOc	C2	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
18	TFPr	C2	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
19	CP	C2	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
20	CH	C2	BR	(CH-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
21	Ph	C2	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C4-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
22	Et	C3	BR	(Et-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
23	iBu	C3	BR	(iBu-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
24	iOc	C3	BR	(iOc-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
25	TFPr	C3	BR	(TFPr-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
26	CP	C3	BR	(CP-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
27	CH	C3	BR	(CH-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>
28	Ph	C3	BR	(Ph-) <sub>7</sub> (BR-SO <sub>2</sub> -Ph-C5-)Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub>

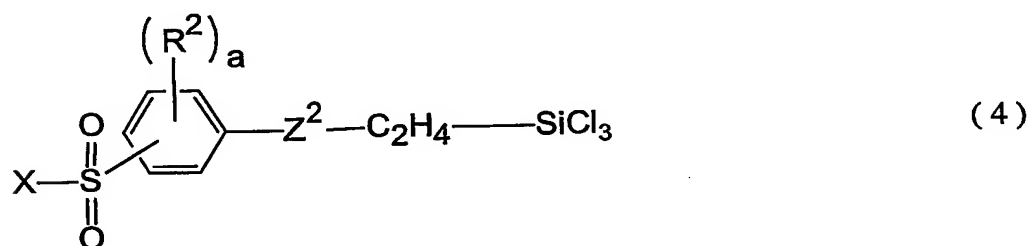
表2および表3の例は、本発明のケイ素化合物の好ましい例である。そして、式(1)において、R<sup>1</sup>が非置換のフェニルである化合物が最も好ましい。

次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。本発明の好ましい原料は、式(3)で示されるシラノール基を有するケイ素化合物である。

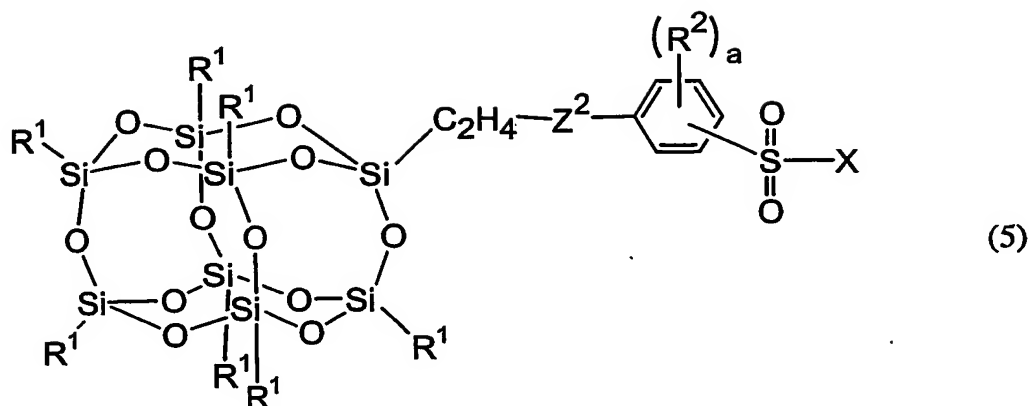


式 (3) 中の  $R^1$  は、式 (1) 中の  $R^1$  と同一である。このような化合物は、クロロシランを加水分解し、さらに熟成させることで合成することができる。例えば、Frank J. Feherらは、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶剤中で、室温下または還流温度下で反応させ、さらに2週間熟成させることにより、式 (3) において  $R^1$  がシクロペンチルである化合物を得ている (Organometallics, 10, 2526-(1991)、Chemical European Journal, 3, No. 6, 900-(1997))。シラノール ( $Si-OH$ ) の反応性を利用し、化合物 (3) にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることによって、化合物 (1) を製造することができる。

好ましいハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランは、化合物 (4) である。化合物 (3) に化合物 (4) を反応させることにより、化合物 (5) が得られる。







化合物（３）を市販品として入手することを考慮すると、式（３）中の $R^1$ の好ましい例は、炭素数１～８のアルキル、フェニル、非置換のナフチル、およびフェニルアルキルからなる群から選択される１つの基である。但し、炭素数１～８のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数１～４のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。そして、式（４）および式（５）中のその他の記号の意味は前記の通りである。ハロゲン化スルフォニル基および $R^2$ の結合位置についても前記の通りである。

化合物（３）と化合物（４）から化合物（５）を合成するには、“Corner-capping reaction”と称される方法（いわゆる求核置換を利用する反応であり、例えばMacromolecules, 28, 8435- (1995)に記載されている。）を採用することができる。

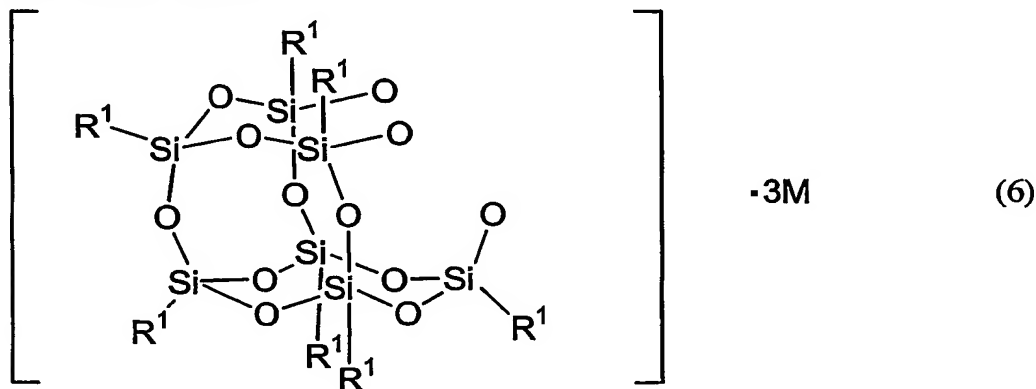
化合物（４）の例は、２-（４-クロロスルフォニル）エチルトリクロロシラン、３-（４-クロロスルフォニル）プロピルトリクロロシランなどであるが、これらに限定されるわけではない。

この求核置換反応に用いる溶剤の選択条件は、化合物（３）および化合物（４）と反応しないこと、および充分脱水されていることである。溶剤の例は、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミドなどである。最も好ましい溶剤は、よく脱水されたテトラヒドロフランである。化合物（４）の好ましい使用量は、化

化合物(3)のSi-OH(シラノール)基の全てに反応させる場合、Si-OH基に対する当量比で1~5倍である。そして、この反応時には、シラノールの水素とクロロシランの塩素が反応することにより塩化水素が発生するため、この塩化水素を反応系から除去する必要がある。塩化水素を除去する方法に制限はない

- 5 が、トリエチルアミンを用いることが最も好ましい。トリエチルアミンの好ましい使用量は、化合物(3)のSi-OH基に対する当量比で3~5倍である。反応温度は、副反応が併発せず、定量的な求核置換反応を進行させることができる温度である。ただ、原料の仕込み時には、低温条件下、例えば氷浴中で行うことが最も好ましく、その後は室温下で行ってもよい。反応時間は、定量的な求核置換反
- 10 応が進行するに十分な時間であれば特に制限はなく、通常1~3時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。

本発明で用いるもう一つの好ましい原料は、式(6)で示されるシルセスキオキサン化合物である。



- 化合物(6)は、3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解することにより得られるシルセスキオキサンオリゴマーを、有機溶剤中で1価のアルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。3官能の加水分解性基を有するシラン化合物を、有機溶剤、水およびアルカリ金属水酸化物の存在下で、加水分解、縮合させることによっても得られる。いずれの方法の場合も、短時間、且つ高収率で化合物(6)を製造することができる(例えば、出願番号PCT/JP02/04
- 15
- 20 776の明細書等を参照)。化合物(6)は、化合物(3)のシラノール基よりも高い反応性を示す。従って、この化合物を原料として用いれば、容易かつ高収率で

その誘導体を合成することができる。さらに、反応活性基として $\text{-ONa}$ を有するため、誘導体の合成反応にクロシラン類を用いても、塩化水素を発生しない。従って、反応操作を容易にすることができ、完全に反応させることが可能である。即ち、化合物(1)は、化合物(6)とハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロ

5   ロシランとから、容易に得ることができる。

化合物(6)を用いる場合も、前記の化合物(4)を反応させて化合物(5)とすることが好ましい。式(6)中の $\text{R}^1$ は式(1)中の $\text{R}^1$ と同一であるが、その好ましい例は式(3)における場合と同様である。式(6)中の $\text{M}$ は1価のアルカリ金属原子である。そして、好ましいアルカリ金属はナトリウム、カリウムなどであり、最も好ましい例はナトリウムである。化合物(6)に化合物(4)を反応させて化合物(5)とする反応も、化合物(3)を用いる場合と同様にして実施することができる。化合物(4)の好ましい使用量は、化合物(6)の $\text{Si-ONa}$ 基に対する当量比で1~5倍である。この反応においては、塩化水素除去を目的として

10   トリエチルアミンなどを使用する必要はない。しかしながら、反応の進行を速やかに行うための触媒的な役割として、トリエチルアミンを用いてもよい。トリエチルアミンを用いる場合には、化合物(6)中の $\text{Si-ONa}$ に対する当量比で3~5倍であることが好ましい。反応に際して用いる溶剤、反応温度および反応時間については、化合物(3)を用いる反応の場合と同様である。

15

未反応の原料化合物や溶剤(以下、併せて「不純物」と称することがある。)を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持されることによって、目的とする化合物が分解される恐れがある。従って、化合物(5)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには、再結晶操作による精製法の利用が好ましい。この精製法は次のように行われる。まず、化合物(5)および不純物をともに溶解する溶剤に溶解させる。このときの化合物(5)の好ましい濃度は、

20   大まかに言えば1~15重量%である。次に、当該溶液を濃縮装置、例えばロータリーエバポレータによって、減圧条件下、結晶が析出し始めるまで濃縮する。その後、大気圧に戻し、室温または低温条件下に保持する。その後、フィルター濾過や遠心分離に付することで、不純物を含む溶剤と析出した固体成分とを分離すること

25

ができる。もちろん不純物を含む溶剤中には、目的とする化合物も含まれるため、上記操作を繰り返し行うことで、化合物（５）の回収率を挙げることにも可能である。

- 再結晶に用いる好ましい溶剤の選択条件は、化合物（６）と反応しないこと、濃縮前の段階において化合物（６）および不純物を溶解させること、濃縮時において
- 5 不純物のみを溶解し化合物（６）を効率よく析出させること、比較的低い沸点を有することなどである。このような条件を満足させる好ましい溶剤の例はエステル類である。特に好ましい溶剤は酢酸エチルである。そして、さらに精製度をあげるためには、再結晶操作の繰り返し回数を多くすればよい。

- 次に、化合物（１）を重合開始剤として用いることができる付加重合性単量体について説明する。この付加重合性単量体は、付加重合性の二重結合を少なくとも１つ有する単量体である。付加重合性の二重結合を１つ有する単官能の単量体の例の
- 10 １つは、（メタ）アクリル酸誘導体である。この具体例は（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、
- 15 *n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、
- 20 フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、3-エチル
- 25 -3-（メタ）アクリロイルオキシメチルオキシセタン、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2，2-ジメチル-1，3-ジオキソラン、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-エチル-1，3-ジオキソラン、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-イソブチル-1，3-ジオキソラ

- ン、4- (メタ) アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ) アクリレート2-アミノエチル、2- (2-ブロモプロパノイルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、2- (2-プロモイソブチリルオキシ) エチル (メタ) アクリレート、
- 5 ト、1- (メタ) アクリロキシ-2-フェニル-2- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ) エタン、(1- (4- ( (4- (メタ) アクリロキシ) エトキシエチル) フェニルエトキシ) ピペリジン、γ- (メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキ
- 10 サン-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチル-ペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレ-
- 15 ト、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、
- 20 3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレ-
- 25 ト、3- [ (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサ-1-イルオキシ

シ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3-[(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、トリフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、トリフルオロメチル (メタ) アクリレート、ジパーフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキサデシルエチル (メタ) アクリレートなどである。

単官能の単量体のもう1つの例はスチレン系単量体である。その具体例は、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロルスチレン、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-アミノスチレン、p-スチレンクロロスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、ビニルフェニルメチルジチオカルバメート、2-(2-ブromoプロパノイルオキシ) スチレン、2-(2-ブromoイソブチリルオキシ) スチレン、1-(2-((4-エテニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 1<sup>3,9</sup>. 1<sup>5,15</sup>. 1<sup>7,13</sup>] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9.

5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$ ] オクタシロキサン、3- (3, 5, 7, 9, 1  
1, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$   
3] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11,  
13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$   
5 3] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11,  
13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$   
13] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11,  
13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  
 $1^{7,13}$ ] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9,  
11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  
10  $1^{7,13}$ ] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9,  
11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$   
13] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-  
( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5.  
15 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$ ] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリ  
ル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオ  
クチルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$ ] オクタシロキサンの  
1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ( (3, 5, 7, 9, 1  
1, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  
20  $1^{7,13}$ ] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレ  
ン、3- ( (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9.  
5. 1.  $1^{3,9}$ .  $1^{5,15}$ .  $1^{7,13}$ ] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチル  
シリル) エチルスチレンなどである。

その他の単官能性単量体の例は、フッ素含有ビニル単量体 (パーフルオロエチレ  
ン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなど)、ケイ素含有ビニル系単量  
25 体 (ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど)、無水マレイン  
酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、  
フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、マレイミ

- ド系単量体（マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなど）、ニトリル基含有単量体（アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど）、
- 5 アミド基含有単量体（アクリルアミド、メタクリルアミドなど）、ビニルエステル系単量体（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなど）、オレフィン類（エチレン、プロピレンなど）、共役ジエン系単量体（ブタジエン、イソプレンなど）、ハロゲン化ビニル（塩化ビニルなど）、ハロゲン化ビニリデン（塩化ビニリデンなど）、ハロゲン化アリル（塩化アリルな
- 10 ど）、アリルアルコール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、メチルビニルケトン、ビニルイソシアナートなどである。さらに、重合性二重結合を1分子中に1つ有し、主鎖がスチレン、（メタ）アクリル酸エステル、シロキサンなどから誘導されたマクロ単量体も挙げられる。

- 付加重合性二重結合を2つ有する多官能単量体の例は、1, 3-ブタンジオール
- 15 ジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオール ジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオール ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール ジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール ジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコール ジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコール ジ（メタ）アクリレート、ヒドロ
- 20 キシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン ジ（メタ）アクリレート、ビス〔（メタ）アクリロイルオキシエトキシ〕ビスフェノールA、ビス〔（メタ）アクリロイルオキシエトキシ〕テトラプロモビスフェノールA、ビス〔（メタ）アクロキシポリエトキシ〕ビスフェノールA、1, 3-ビス（ヒドロキシエチル）5, 5-ジメチルヒダントイン、3
- 25 -メチルペンタンジオール ジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール誘導体のジ（メタ）アクリレート、ビス〔（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕テトラメチルジシロキサン等のジ（メタ）アクリレート系単量体、ジビニルベンゼンなどである。さらに、分子中に重合性二重結合を2



つ有し、主鎖がスチレン、(メタ) アクリル酸エステル、シロキサンなどから誘導されたマクロ単量体もあげられる。

付加重合性二重結合を3つ以上有する多官能単量体の例は、トリメチロールプロパン トリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール トリ(メタ) アクリレート、  
5 ペンタエリスリトール テトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトール モノヒドロキシペンタ(メタ) アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチルイソシアネート) トリ(メタ) アクリレート、トリス(ジエチレングリコール) トリメレート トリ(メタ) アクリレート、3, 7, 14-トリス[ ((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ] -1, 3, 5, 7, 9, 11,  
10 14-ヘプタエチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5, 11</sup>] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[ ((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイズブチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5, 11</sup>] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[ ((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタ  
15 イソオクチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5, 11</sup>] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[ ((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタシクロペンチルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5, 11</sup>] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[ ((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタフ  
20 エニルトリシクロ[7. 3. 3. 1<sup>5, 11</sup>] ヘプタシロキサン、オクタキス(3-(メタ) アクリロイルオキシプロピルジメチルシロキシ) オクタシルセスキオキサン、オクタキス(3-(メタ) アクリロイルオキシプロピル) オクタシルセスキオキサンなどである。更に、分子中に重合性二重結合を2個以上を有し、主鎖がスチレン、  
(メタ) アクリル酸エステル、シロキサンなどから誘導されたマクロ単量体も挙げ  
25 られる。

上記の単量体は単独で用いてもよいし、複数を共重合させてもよい。共重合させる際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でもよい。そして、本発明で用いる好ましい単量体は、(メタ) アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体である。より

好ましい単量体は（メタ）アクリル酸誘導体である。複数の（メタ）アクリル酸誘導体を共重合させてもよいし、複数のスチレン誘導体を共重合させてもよい。少なくとも1つの（メタ）アクリル酸誘導体と少なくとも1つのスチレン誘導体を共重合させてもよい。

- 5 次に、化合物（5）を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、ビニル系単量体を原子移動ラジカル重合させる方法について説明する。本発明における原子移動ラジカル重合は、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルフォニル化合物を開始剤としてビニル系単量体をラジカル重合する方法である。この方法は、J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614、Macromolecules, 19  
10 95, 28, 7901、Science, 1996, 272, 866などに開示されている。

- 重合触媒として用いられる遷移金属錯体の好ましい例は、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましい触媒は、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケル錯体である。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物の例は、塩化第一銅、  
15 臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などである。銅化合物を用いる場合には、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルもしくはその誘導体、1, 10-フェナントロリンもしくはその誘導体、ピリジルメタンイミン（N-（n-プロピル）-2-ピリジルメタンイミンなど）、ポリ  
アミン（テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘ  
20 キサメチルトリス（2-アミノエチル）アミンなど）、またはL-（-）-スパル  
テイン等の多環式アルカロイドが配位子として添加される。2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ）も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合には、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィ  
25 ン錯体（ $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィ  
ン錯体（ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン  
錯体（ $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ）なども、触媒として好適である。

重合反応には溶剤を用いてもよい。用いられる溶剤の例は、炭化水素系溶剤（ベ

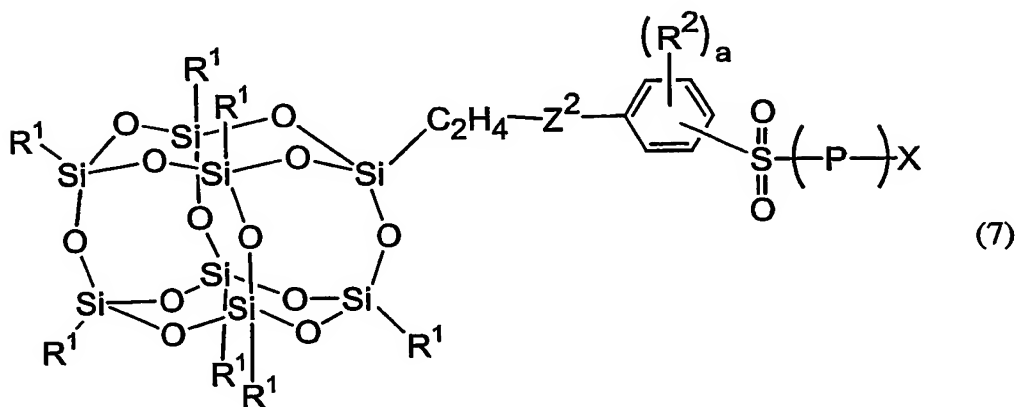
ンゼン、トルエンなど)、エーテル系溶剤(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなど)、ハロゲン化炭化水素系溶剤(塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなど)、ケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、アルコール系溶剤(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなど)、ニトリル系溶剤(アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど)、エステル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、カーボネート系溶剤(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、アミド系溶剤(N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド)、ハイドロクロロフルオロカーボン系溶剤(HCFC-141b、HCFC-225)、ハイドロフルオロカーボン系溶剤(HFCs)、パーフルオロカーボン系溶剤(パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン)、脂環式ハイドロフルオロカーボン系溶剤(フルオロシクロペンタン、フルオロシクロブタン)、酸素含有フッ素系溶剤(フルオロエーテル、フルオロポリエーテル、フルオロケトン、フルオロアルコール)、水などである。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO<sub>2</sub>を媒体とする系においても重合を行うことができる。なお、用いることができる溶剤はこれらの例に制限されない。

原子移動ラジカル重合は、ビニル系単量体の種類、溶剤の種類に応じて、減圧、常圧または加圧下で行うことができる。併用される有機金属錯体、または生成ラジカルは、酸素と接触すると失活する恐れがある。そのような場合には重合速度が低下したり、良好なリビング重合体を得られなかったりするため、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが肝要である。この反応では、あらかじめ、減圧下で重合系内の溶存酸素を除去する必要がある。そして、溶存酸素の除去工程の後、そのまま減圧下において重合工程へ移行することも可能である。原子移動ラジカル重合の重合形態は、特に制限されず、慣用の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、または塊状-懸濁重合などを採用することができる。そして、重合温度は0~200℃の範囲であり、好ましい重合温度は、室温~15

0℃の範囲である。

次に、化合物（7）の構造の制御について説明する。この化合物は、化合物（5）を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、原子移動ラジカル重合法により製造される。

5



この式におけるPはビニル重合体であり、この他の記号および置換基の結合位置は、式（5）におけるこれらの記号および結合位置とそれぞれ同一である。

用いるビニル系単量体の種類を適当に選ぶことによって、生成する化合物（7）の構造を制御することが可能である。例えば、単量体の単独重合を行えば、ホモポリマーが結合したシルセスキオキサンが得られる。複数の単量体を同時に添加して重合するとランダム共重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。単量体を逐次的に添加する方法、例えば、第一の単量体の重合が完結した後、第二の単量体を添加して重合を完結させる等の方法をとれば、ブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることができる。この段階的な重合を複数の単量体を用いて繰り返すことで、マルチブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることが可能である。そして、必要に応じて多官能単量体を共存させることで、三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。

10

15

通常、のビニル系単量体重合時に、開始剤と重合性官能基を併せ持つ化合物（イニシエーターモノマー）、例えば2-（2-ブロモプロピオニルオキシ）エチル（メ  
20 タ）アクリレート、2-（2-ブロモイソブチリルオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-ブロモプロピオニルオキシ）スチレン、2-（2-ブロモイソ

ブチリルオキシ) スチレンなどを併用することで、高分岐型ポリマーが結合したシルセスキオキサンを得ることができる。また重合性官能基として、例えば(メタ)アクリル基やスチリル基を有するトリアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサン、シルセスキオキサンなどを併用することで、ケイ素化合物を積極的に導入することも可能である。原子移動ラジカル重合に関与しない開始基を有するビニル系単量体、例えば1-(2-((4-エテニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロキシ-2-フェニル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロキシ)エトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、またはビニルフェニルメチルジチオカルバメートなどを共重合させた後、得られた重合体を開始剤として、さらに他の重合様式(例えばニトロキシル重合や光イニフアタ重合)でビニル系単量体を重合させて、グラフト共重合体を形成させることもできる。

グリシジル基を有する単量体、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、オキセタニル基を有する単量体、例えば3-エチル-3-(メタ)アクリロイルオキシメチルオキセタンやジオキソランを有する単量体、例えば4-(メタ)アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン、などと共重合させた後、熱潜在性または光潜在性カチオン重合開始剤として脂肪族スルフォニウム塩、芳香族スルフォニウム塩または芳香族アイオドニウム塩を得られた重合体に添加すれば、カチオン重合により三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。熱潜在性カチオン重合開始剤である脂肪族スルフォニウム塩の例としては、3-メチル-2-ブテニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(アデカオプトン CP-77、旭電化工業(株)製市販品)、2-ブテニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(アデカオプトン CP-66、旭電化工業(株)製市販品)、熱あるいは光熱潜在性カチオン重合開始剤である芳香族スルフォニウム塩の例としては、サンエイド SI-15、SI-20、SI-25、SI-40、SI-45、SI-47、SI-60、SI-60L、SI-80、SI-80L、SI-100、SI-100L、SI-145、SI

- ー150、SI-160（いずれも三新化学工業㈱製市販品）、アデカオプトマーSP-172、アデカオプトマーSP-152（いずれも旭電化工業㈱製市販品）、ジフェニルー4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートである。芳香族アイオドニウム塩の例は、（4-ペンタデシルオキシフェニル）フェニルアイオドニウムヘキサフルオロアンチモネートである。光潜在性カチオン重合を行う際には光増感剤、例えばアデカオプトマーSP-100（旭電化工業㈱製市販品）を併用しても良い。またカチオン重合による三次元網目構造を有する架橋重合体を得る際には、単官能あるいは多官能のグリシジル系架橋剤、あるいは単官能あるいは多官能のオキセタン系架橋剤を共存させていても良い。
- 10 次に化合物（7）の精製方法について説明する。この化合物の単離・精製は、未反応のビニル系単量体を効率よく除去することによってなされる。種々の方法があるが、再沈殿操作による精製法が好ましい。この精製法は次のように行われる。まず、化合物（7）および未反応のビニル単量体を含む重合反応液に、化合物（7）は溶解しないけれども未反応のビニル単量体は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿
- 15 剤をこの溶液に加えて化合物（7）のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、化合物（7）および未反応のビニル単量体を含む重合反応液の重量に基づいて20～50倍である。
- 好ましい沈殿剤は、重合溶剤と相溶し、化合物（7）を全く溶解せず、未反応のビニル単量体のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は
- 20 低級アルコール類または脂肪族炭化水素である。特に好ましい沈殿剤はヘキサンである。そして、さらに未反応モノマーの除去効率をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。この方法により、化合物（7）のみを貧溶剤中で析出させることが可能であり、濾過操作によって容易に未反応モノマーと重合体とを分離することができる。
- 25 上記の方法により単離した重合体（7）には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性などの問題が生ずることがある。従って、重合反応終了時にこの触媒残渣を除去する必要がある。触媒残渣は、活性炭などを用いる吸着処理により除去することができる。活性炭以外の吸

着剤の例は、イオン交換樹脂（酸性、塩基性またはキレート形）、および無機系吸着剤である。無機系吸着剤は、固体酸、固体塩基、または中性の性格を有する。そしてこれは、多孔質構造の粒子であるため、非常に高い吸着能を有する。低温から高温までの広い温度範囲で使用可能であることも、無機系吸着剤の特徴の1つである。

無機系吸着剤の例は、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート、活性アルミナ、酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤、ゼオライト（zeolite）系吸着剤、ドーソナイト（dawsonite）類化合物、およびハイドロタルサイト（hydrotalcite）類化合物である。ゼオライトには天然産と合成品があるが、いずれでもよい。二酸化ケイ素には結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類があるけれども、本発明においては、種類に関係なく、粉体状の二酸化ケイ素が使用可能である。天然アルミニウムシリケートの例は、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土などである。合成アルミニウムシリケートは、比表面積も大きく吸着能力が高いハイドロタルサイト類化合物は、アルミニウム・マグネシウム水酸化物の含水炭酸塩である。

酸性吸着剤および塩基性吸着剤は、活性炭と併用されることが好ましい。酸性吸着剤の例は、酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケートなどである。塩基性吸着剤の例は、活性アルミナ、前記のゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類化合物などである。これらの吸着剤は単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。そして、原子移動ラジカル重合により製造される重合体（7）は、活性アルミナと接触させることにより精製することができる。活性アルミナは、アルドリッチ社などからの市販品を用いることができる。活性アルミナをこれ以外の吸着剤と併用して吸着処理を行う場合は、吸着剤を混合して接触させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。吸着剤と接触させる際は反応液そのままでもよく、反応液を溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤は、重合体の貧溶剤でないことのみを条件として、一般的な溶剤から選択されてよい。吸着剤処理の温度については特に制限はない。一般的には、0℃～200℃で処理すればよい。好ましい温度範囲は室温～180℃である。そして吸着剤の使用量は、重合体（7）

の重量に基づいて、0.1～500重量%の範囲である。経済性と操作面を考慮すると、好ましい範囲は0.5～10重量%である。

- 吸着剤と重合体溶液の固液接触には、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式の方法が利用できる。この他に、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式などの連続式の方法も利用できる。さらに必要に応じて、攪拌による混合分散操作に、容器の振とうまたは超音波の利用などの、分散効率を向上させる操作を組み合わせることができる。重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて水洗処理を行い、精製された重合体溶液を得る。吸着剤による処理は、最終生成物である重合体（7）に対して行えばよいが、この重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるブロック共重合体の各重合段階において、この重合体を単離し、吸着処理を行なうことも可能である。吸着剤による処理を行った重合体（7）は、貧溶剤中で析出させたり、溶剤などの揮発成分を減圧下で溜去することにより分離してもよい。

- 生成した化合物（7）の分子量および分子量分布の解析方法について説明する。通常、ビニル系重合体の分子量は、ポリスチレンやポリ（メチル メタアクリレート）のような直鎖状のポリマーを標準試料とした校正曲線を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することが可能である。従って、生成した化合物（7）の分子量および分子量分布は、GPCにより解析することが可能である。

- 化合物（7）は末端部分がシルセスキオキサンであるため、酸性条件下または塩基性条件下で、容易に分解することができる。すなわち、シルセスキオキサンからビニル系重合体を切り離した後に、その分子量を測定することで、成長ポリマー鎖の分子量解析の精度をさらに向上させることもできる。化合物（7）を分解させるためには、酸性条件下で分解するのであればフッ化水素酸を用いることが好ましく、塩基性条件下で分解するのであれば水酸化カリウムを用いることが好ましい。化合物（7）の分解は、均一混合系およびエマルジョン系のどちらでも行うことが



できる。例えば、化合物（７）を溶解できる有機溶剤（テトラヒドロフラン、アセトニトリルなど）とフッ化水素酸との混合系で、化合物（７）のシルセスキオキサン部分を分解することができる。またエマルジョン系、例えばトルエンとフッ化水素酸との混合系においてもシルセスキオキサン部分の分解を行うことが可能であ

- 5      り、この際には、相間移動触媒の併用が好ましい。また水酸化カリウムを用いる場合は、テトラヒドロフラン、エタノールおよび水の混合溶剤中で分解をすることも可能である。

- これらの方法により切り離したビニル系重合体をGPC測定することにより、化合物（７）中のビニル系重合体の分子量を求めることができる。また粘度とGPC  
10      データから得られる普遍校正曲線を用いることにより、化合物（７）の分子量を求めることも可能である。化合物（７）の絶対分子量は、末端基定量法、膜浸透圧法、超遠心法、光散乱法などによっても求めることができる。

- 化合物（７）の好ましい分子量は、ポリ（メチル メタアクリレート）換算で、数平均分子量が500～1,000,000の範囲である。さらに好ましい範囲は  
15      1000～100,000である。ただ、この範囲の上限値および下限値に特別な意味があるわけではない。そして分子量分布は、分散度（ $M_w/M_n$ ）で1.01～2.0の範囲であることが好ましい。

- 化合物（７）の分子量は、ビニル系単量体と開始剤である化合物（５）との割合により調整することができる。すなわち、ビニル系単量体／化合物（５）のモル比  
20      および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、化合物（７）の理論分子量を予測することができる。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%) / 100}) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体 / 化合物 (5) のモル比}) + MW_I$$

- この計算式において、 $M_n$ は理論数平均分子量、 $MW_M$ はビニル系単量体の分子量、  
25       $MW_I$ は化合物（５）の分子量である。

前記の数平均分子量範囲を有する重合体を得ようとする場合には、ビニル系単量体／ハロゲン化アルキルフェニル基のモル比を、およそ2/1～およそ40000/1、好ましくはおよそ10/1～およそ5000/1の範囲から選択できる。またこ

の数平均分子量は、重合時間を変化させることによって調整することもできる。単量体の消費率（以下、「転化率」と称することがある。）を求める方法としては、GPC、<sup>1</sup>H-NMR、ガスクロマトグラフィーのいずれ方法も採用することができる。

- 5 以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

実施例で用いる記号の意味は次の通りである。

Ph : フェニル

CH : シクロヘキシル

- 10 CP : シクロペンチル

Et : エチル

iBu : イソブチル

iOc : イソオクチル

TFPr : トリフルオロプロピル

- 15 TMS : トリメチルシリル

Mn : 数平均分子量

Mw : 重量平均分子量

Tg : ガラス転移点

Td : 熱分解温度

- 20 実施例 1 ~ 30 における分析条件は下記に示す通りである。

<GPC>

装置 : 日本分光株式会社製、JASCO GULLIVER 1500 (インテリジェント示差屈折率計 RI-1530)

溶剤 : テトラヒドロフラン

- 25 流速 : 1 ml/min

カラム温度 : 40 °C

使用カラム : 東ソー株式会社製、TSKguardcolumn HXL-L (GUARDCOLUMN)

+TSKgel G1000HxL (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 1,000)

+TSkgel G2000HxL (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 10,000)

較正曲線用標準試料: Polymer Laboratories社製、Polymer Standards (PL), Polystyrene

実施例 3 1 ~ 6 1 および比較例 1 ~ 7 における分析条件は下記に示す通りである。

5 <GPC>

装置: 東ソー株式会社製、8020 Series (検出器: 示差屈折率計)

溶剤: テトラヒドロフラン

流速: 0.8 ml/min

カラム温度: 40°C

- 10 使用カラム: 昭和電気株式会社製、Shodex KF-LG (GUARDCOLUMN) + Shodex KF-804L (排除限界分子量 (ポリスチレン): 400000) × 2本

較正曲線用標準試料: Polymer Laboratories社製、Polymer Standards (PL), Polymethyl methacrylate).

<Tg>

- 15 装置: 示差走査型熱量計 DSC 7 (パーキンエルマー社製)

昇温速度: 10°C/min

測定温度範囲: 10 ~ 180°C.

<Td>

装置: 熱重量測定装置 TGA 7 (パーキンエルマー社製)

- 20 昇温速度: 20°C/min

測定温度範囲: 50 ~ 800°C.

実施例 1

<ポリフェニルシルセスキオキサン (化合物A) の合成>

- 25 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 2 リットルのセパラブル 4 つ口フラスコに、氷水 (640.7 g)、トルエン (200 g) を仕込み、攪拌しながらフラスコ内を 0°C に冷却した。次に、フェニルトリクロロシラン (211.5 g) とモレキュラシーブスで 1 昼夜乾燥したトルエン (130 g) との混合溶液を、フラスコ内の温度が 2°C を超えないようにしながら 1 時間掛けて滴下し

た。その後、室温で30分間攪拌してから純水で水洗し、減圧下でトルエンを留去して、固体状の化合物A (120.7 g)を得た。化合物Aの重量平均分子量は約3100であった。

＜ナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）の合成＞

- 5 還流冷却器、温度計を取り付けた500ml-4つ口フラスコに、上記で得られた化合物A (12.9 g)、モレキュラシーブスで1昼夜乾燥したテトラヒドロフラン (250ml)、および水酸化ナトリウム (4.0 g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら、67℃に加熱して還流状態にした。約4時間後、微粉の析出により溶液が白濁し始め、そのまま1時間還流を続けて反応を終了させ
- 10 た。析出した固体をテトラヒドロフランで洗浄し、濾過によりテトラヒドロフランを分離した後、真空乾燥して化合物B (10.1 g)を得た。

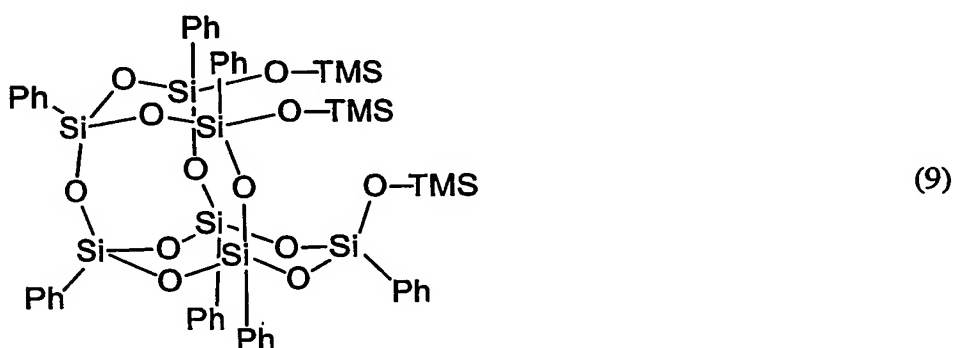
実施例2

＜化合物Bへのトリメチルシリル基の導入（化合物C）＞

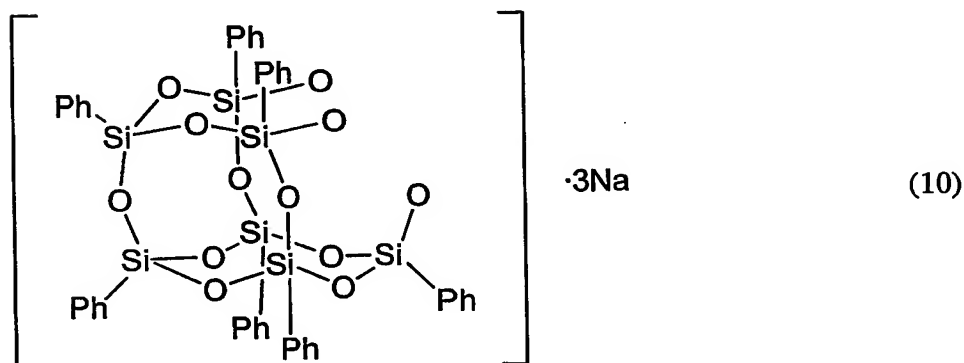
- 還流冷却器を取り付けた200mlの4つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物B (2.0 g)、トルエン (100 g)、トリエチルアミン (1.7 g)、およびトリメチルクロロシラン (1.4 g)を投入し、室温において2時間、マグネチックスターラーで攪拌した。反応終了後、純水で洗浄し、真空乾燥して化合物C (2.1 g)を得た。
- 15

- 化合物Cについて、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^{29}\text{Si}$ -NMR、質量分析、
- 20 X線結晶構造解析、およびIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H}$ -NMRチャート、および $^{13}\text{C}$ -NMRチャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在する事が確認された。 $^{29}\text{Si}$ -NMRから、トリメチルシリル基を示唆する11.547 ppm、フェニル基を有しT構造を示唆する-77.574 ppm、-78.137 ppm、-78.424 ppm (いずれもテトラメチルシ
- 25 ランを基準)のピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式(9)に示す構造体の理論分子量と一致した。X線結晶構造解析による結晶構造解析の結果から、式(9)に示す構造体であることが確認された。IR分析スペクトルの測定結果から、1430, 1

- 590  $\text{cm}^{-1}$  に Si-Ph の変角振動、1960～1760  $\text{cm}^{-1}$  に置換ベンゼン環の倍振動、1200～950  $\text{cm}^{-1}$  に Si-O-Si の伸縮振動、1250  $\text{cm}^{-1}$  に Si-CH<sub>3</sub> の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、トリメチルシリル基で置換した化合物（化合物C）が式（9）で表される構造であることを支持しており、このことから、得られたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）は式（10）で表される構造を有していることが分かった。なお、T構造はSi原子に3個の酸素原子が結合している構造のことである。



10



### 実施例 3

<フェニルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）の合成>

- 還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積1リットルの4つ口フラスコ  
15 に、フェニルトリメトキシシラン（99 g）、水酸化ナトリウム（10 g）、2-

プロパノール（500 ml）を仕込み攪拌子を投入した。室温にてマグネチックスターラーで攪拌しながら滴下漏斗より脱イオン水11 gを約2分間で滴下し、その後、2-プロパノールが還流する温度までオイルバスにて加熱した。還流が開始してから1.5時間攪拌を継続し反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスより引き上げ、室温で1晩静置して生成した固体を完全に析出させた。析出した固体は孔径0.1マイクロメートルのメンブランフィルターを具備した加圧濾過器により濾過した。次いで得られた固体を2-プロパノールで1回洗浄し、減圧乾燥機にて70℃、4時間乾燥を行い、白色固体の化合物B（66 g）を得た。

#### 実施例4

- 10 <フェニルトリメトキシシランを原料として得られた化合物Bへのトリメチルシリル基の導入（化合物C）>

滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50ミリリットルの4つ口フラスコに、攪拌子、実施例3で得られた化合物B（1.2 g）、テトラヒドロフラン（12 g）、トリエチルアミン（1.8 g）を仕込み、乾燥窒素にてシールした。

15 マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で滴下漏斗よりクロロトリメチルシラン（2.3 g）を約1分間で滴下した。滴下終了後室温で3時間攪拌を継続し反応を完結させた。ついで純水10 g投入し生成した塩化ナトリウム、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移し有機相と水相とに分離し、得られた有機相を脱イオン水により洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して白色固体の化合物C（1.2 g）を得た。

化合物Cについて、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^{29}\text{Si}$ -NMR、質量分析、X線結晶構造解析、およびIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H}$ -NMRチャー

25 ト、および $^{13}\text{C}$ -NMRチャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在する事が確認された。 $^{29}\text{Si}$ -NMRから、トリメチルシリル基を示唆する11.547 ppm、フェニル基を有しT構造を示唆する-77.574 ppm、-78.137 ppm、-78.424 ppm（いずれもテトラメチルシ

ランを基準) のピークが 1 : 3 : 3 の比で 3 種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は前記式 (9) に示す構造体の理論分子量と一致した。X線結晶構造解析による結晶構造解析の結果から、前記式 (9) に示す構造体であることが確認された。IR分析スペクトルの測定結果から、1430, 1590 cm<sup>-1</sup> に Si-Ph の変角振動、1960~1760 cm<sup>-1</sup> に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 cm<sup>-1</sup> に Si-O-Si の伸縮振動、1250 cm<sup>-1</sup> に Si-CH<sub>3</sub> の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、トリメチルシリル基で置換した化合物 (化合物C) が前記式 (9) で表される構造であることを支持しており、このことから、得られたナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物 (化合物B) は前記式 (10) で表される構造を有していることが分かった。なお、T構造は Si 原子に 3 個の酸素原子が結合している構造のことである。

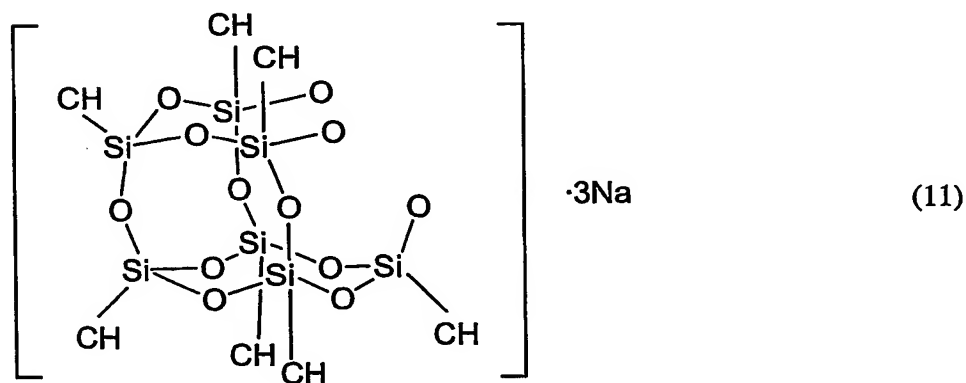
### 【0001】

#### 実施例 5

- 15 <シクロヘキシルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有シクロヘキシルシルセスキオキサン化合物の合成>

フェニルトリメトキシシランの代わりにシクロヘキシルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例 3 と同様の操作を行うことにより、式 (11) で示されるナトリウム含有シクロヘキシルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。

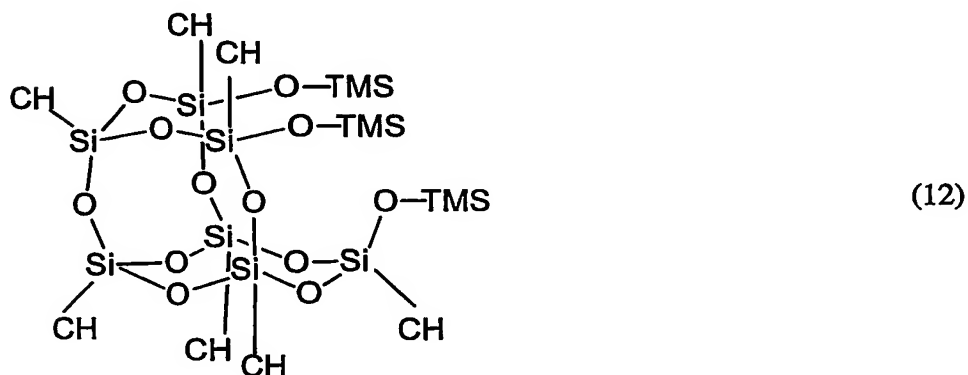
20



#### 実施例 6

<化合物(11)へのトリメチルシリル基の導入>

- 化合物(10)の代わりに化合物(11)を用いる以外は、実施例4と同様の操作を行うことにより、式(12)で示されるトリメチルシリル基含有シクロヘキシルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例4と同様の操作
- 5 により化合物(12)の構造解析を行うことで、前記化合物(11)の生成を確認することができる。



実施例7

- <シクロペンチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有シクロペンチル
- 10 シルセスキオキサン化合物の合成>

- 還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに、シクロペンチルトリメトキシシラン(19.0g)、THF(100ml)、水酸化ナトリウム(1.7g)および脱イオン水(2.3g)を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから10時間攪
- 15 拌を続けて、反応を終了させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置して生成した固体を完全に析出させた。析出した固体を濾過、真空乾燥して粉末状固体の化合物(4.2g)を得た。

実施例8

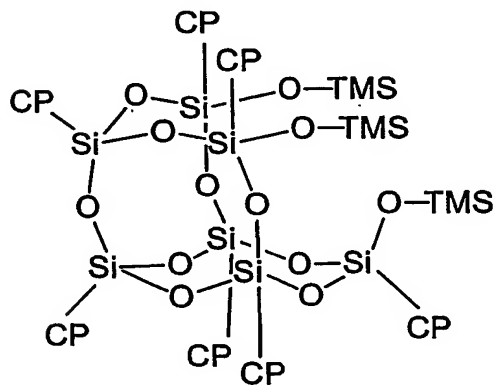
<トリメチルシリル基の導入>

- 20 還流冷却器を取り付けた内容積100mlの4つ口フラスコに、実施例7で得られた化合物(1.0g)、THF(30ml)、トリエチルアミン(0.5g)お

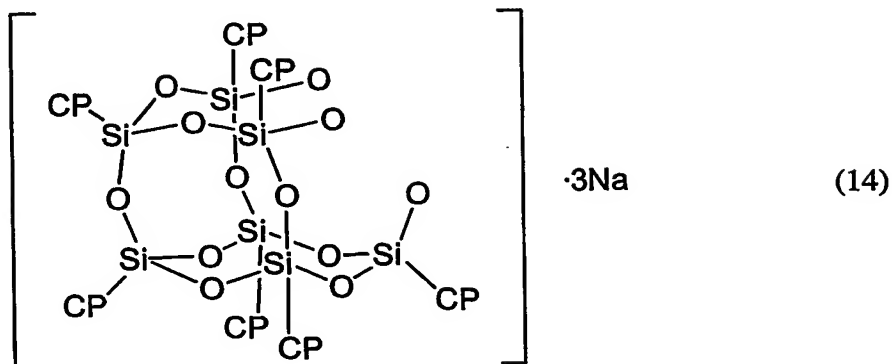


よびトリメチルクロロシラン (0.7 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で2時間攪拌した。反応終了後、実施例4の構造確認における場合と同様に処理して、粉末状固体の化合物 (0.9 g) を得た。

得られた化合物を、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{29}\text{Si}$ -NMRおよびX線結晶構造解析により分析した。 $^1\text{H}$ -NMRから、シクロペンチル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si}$ -NMRから、トリメチルシリル基を示唆する8.43 ppm、シクロペンチル基を有しT構造を示唆する-66.37 ppm、-67.97 ppm、-67.99 ppmの3種類のピークが確認された。-67.97 ppm、-67.99 ppmのピーク強度の和と、-66.37 ppmのピーク強度の比は6:1であった。これらの結果とX線結晶構造解析による結晶構造とから、分析の対象である粉末状固体の化合物は式(13)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例7で得られた化合物は、式(14)で表される構造を有すると示唆された。



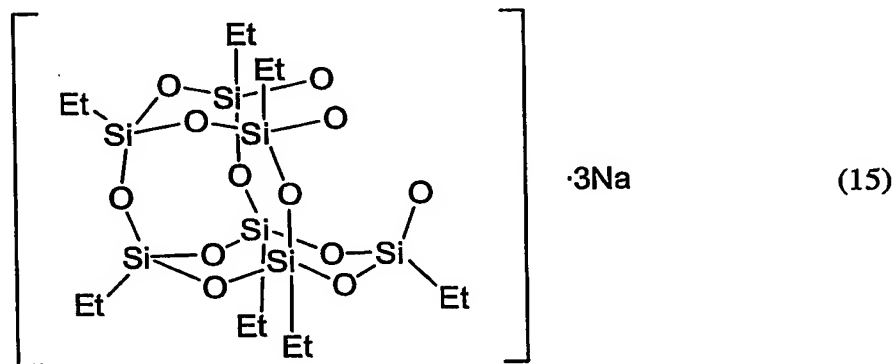
(13)



### 実施例 9

<エチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有エチルシルセスキオキサン化合物の合成>

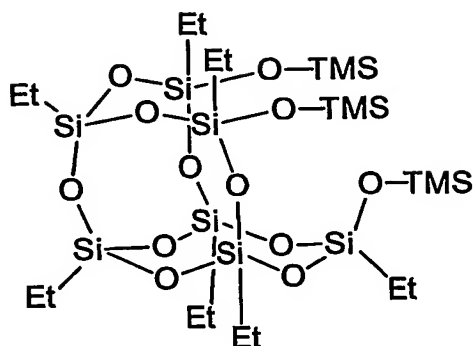
- フェニルトリメトキシシランの代わりにエチルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例 3 と同様の操作を行うことにより、式 (15) で示されるナトリウム含有エチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。



### 実施例 10

<化合物 (15) へのトリメチルシリル基の導入>

- 化合物 (10) の代わりに化合物 (15) を用いる以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより、式 (16) で示されるトリメチルシリル基含有エチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例 4 と同様の操作により化合物 (16) の構造解析を行うことで、前記化合物 (15) の生成を確認することができる。



(16)

### 実施例 1 1

<イソブチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有イソブチルシルセスキオキサン化合物の合成>

- 5 還流冷却器、温度計および滴下漏斗を取り付けた内容積 200 ml の 4 つ口フラスコに、イソブチルトリメトキシシラン (18.7 g)、THF (100 ml)、水酸化ナトリウム (1.8 g) および脱イオン水 (2.4 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら加熱した。67℃で還流が開始してから 10 時間攪拌を続けて、反応を終了させた。定圧下で固体が析出するまで反応液を濃縮した後、
- 10 得られた濃縮液を室温で 1 晩静置して、固体を完全に析出させた。これを濾過し、真空乾燥して粉末状固体の化合物 (5.1 g) を得た。

### 実施例 1 2

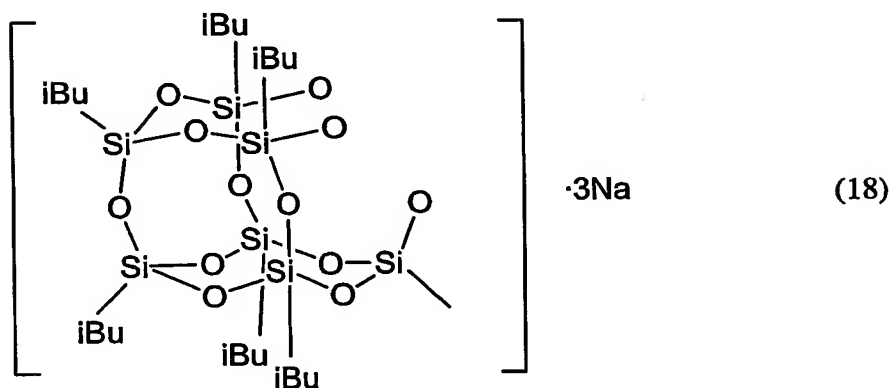
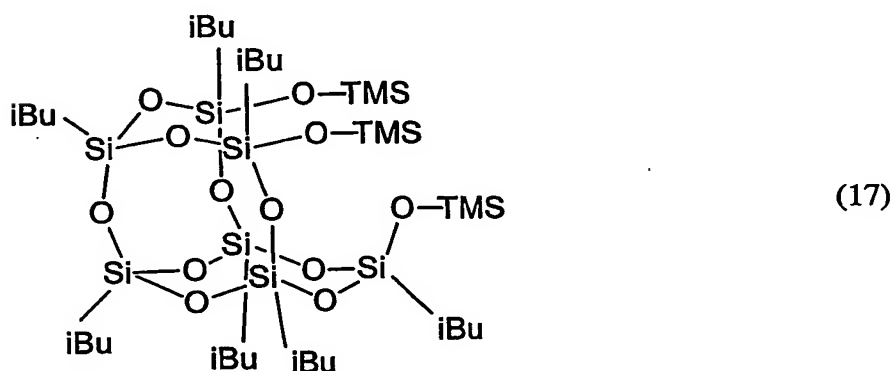
<トリメチルシリル基の導入>

- 15 環流冷却器を取り付けた内容積 200 ml の 4 つ口フラスコに、実施例 1 1 で得られた粉末状固体の化合物 (1.0 g)、THF (20 ml)、トリエチルアミン (0.5 g) およびトリメチルクロロシラン (0.8 g) を仕込み、マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、実施例 4 の構造確認における場合と同様に処理して、粉末状固体の化合物 (0.9 g) を得た。

- 20 上記の粉末状固体について、 $^1\text{H}$ -NMR および  $^{29}\text{Si}$ -NMR により構造解析を行った。 $^1\text{H}$ -NMR チャートから、イソブチル基とトリメチルシリル基が 7 : 3 の積分比で存在することが確認された。 $^{29}\text{Si}$ -NMR から、トリメチルシリル基を示唆する 8.72 ppm、イソブチル基を有し T 構造を示唆する -67.38

p p m、 $-68.01$  p p m、 $-68.37$  p p mのピークが1 : 3 : 3の比で3種類存在することが確認された。これらの結果から、分析の対象である粉末状固体の化合物は、式(17)で示されるケイ素化合物であると確認された。従って、実施例11で得られた化合物は、式(18)で表される構造を有すると示唆された。

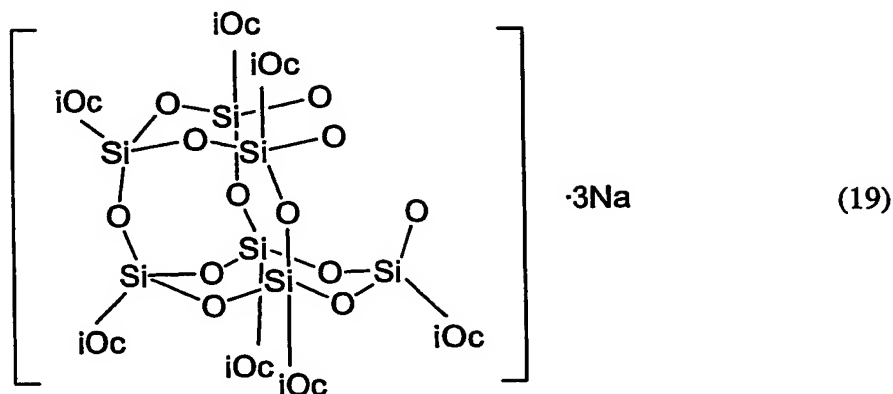
5



### 実施例 13

<イソオクチルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有イソオクチルシルセスキオキサン化合物の合成>

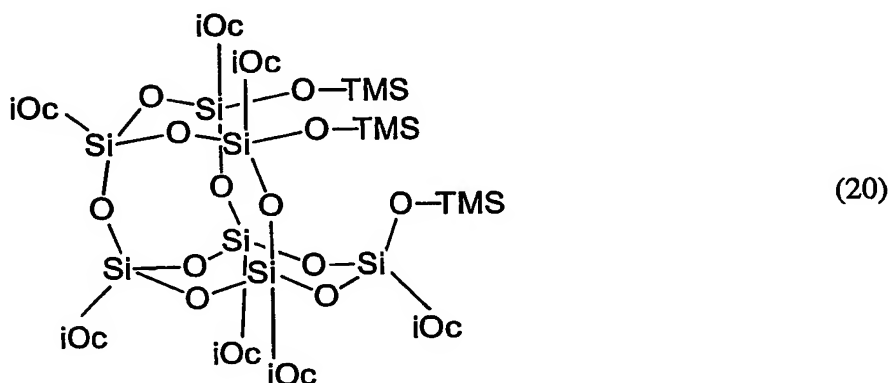
- 10 フェニルトリメトキシシランの代わりにイソオクチルトリメトキシシランを用いる以外は、実施例3と同様の操作を行うことにより、式(19)で示されるナトリウム含有イソオクチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。



#### 実施例 1 4

##### <化合物 (19) へのトリメチルシリル基の導入>

- 化合物 (10) の代わりに化合物 (19) を用いる以外は、実施例 4 と同様の操作を行うことにより、式 (20) で示されるトリメチルシリル基含有イソオクチルシルセスキオキサン化合物を得ることができる。さらに、実施例 4 と同様の操作により化合物 (20) の構造解析を行うことで、前記化合物 (19) の生成を確認することができる。



#### 実施例 1 5

- 10 <トリフルオロプロピルトリメトキシシランを原料としたナトリウム含有トリフルオロプロピルシルセスキオキサン化合物の合成>

還流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 1 リットルの 4 つ口フラスコに、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (100 g)、THF (500 ml)、脱イオン水 (10.5 g) および水酸化ナトリウム (7.9 g) を仕込み、マグネ

チックスターラーで攪拌しながら、室温からTHFが還流する温度までオイルバスにより加熱した。還流開始から5時間攪拌を継続して反応を完結させた。その後、フラスコをオイルバスから引き上げ、室温で1晩静置した後、再度オイルバスにセットし固体が析出するまで定圧下で加熱濃縮した。析出した生成物は孔径0.5  $\mu$ mのメンブランフィルターを備えた加圧濾過器を用いて濾過した。次いで、得られた固形物をTHFで1回洗浄し、減圧乾燥機にて80°C、3時間乾燥を行い、74gの白色粉末状の固形物を得た。

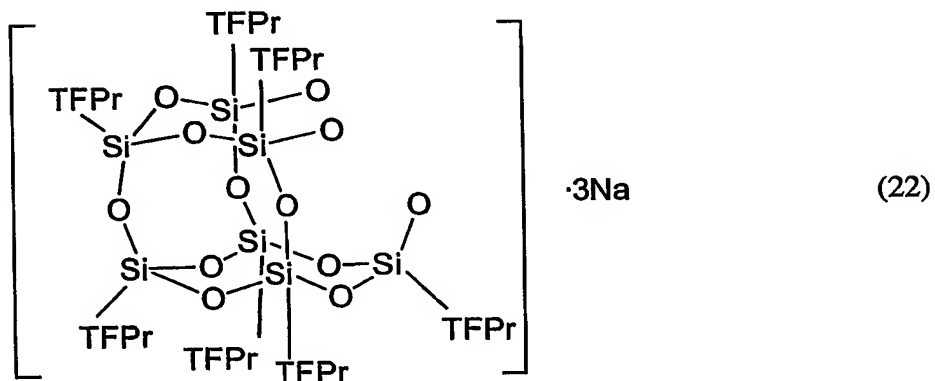
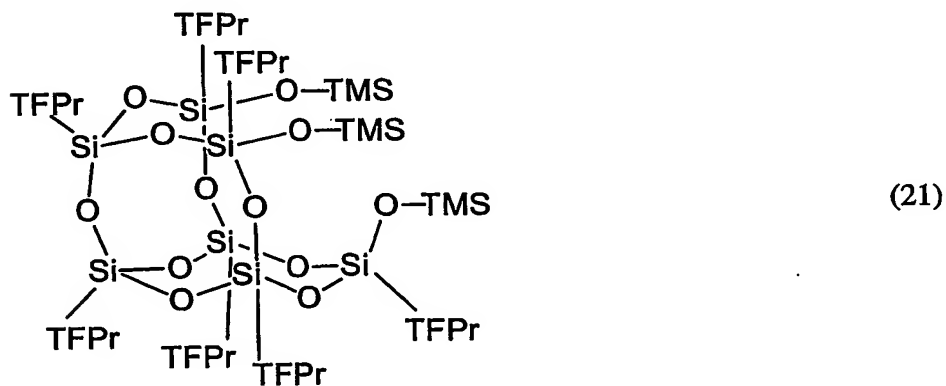
#### 実施例16

##### <トリメチルシリル基の導入>

- 10 滴下漏斗、還流冷却器、温度計を取り付けた内容積50mlの4つ口フラスコに、実施例15で得られた白色粉末状の固形物(1.0g)、THF(10g)、およびトリエチルアミン(1.0g)を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、室温でクロロトリメチルシラン(3.3g)を約1分間で滴下した。滴下終了後、室温で更に3時間攪拌を継続して反応を完結させた。
- 15 ついで純水10g投入し生成した塩化ナトリウム、未反応のクロロトリメチルシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移し有機相と水相とに分離し、得られた有機相を脱イオン水により洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して白色固体の化合物(0.9g)を得た。
- 20 得られた白色粉末状の固形物について、GPC、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{29}\text{Si}$ -NMR、および $^{13}\text{C}$ -NMRにより構造解析を行った。GPCチャートから白色粉末状の固形物は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量1570であり、純度98重量%であることが確認された。 $^1\text{H}$ -NMRチャートから、トリフルオロプロピル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。
- 25  $^{29}\text{Si}$ -NMRチャートから、トリフルオロプロピル基を有したT構造を示唆するピークが1:3:3の比で3つ、トリメチルシリル基を示唆するピークが12.11ppmに1つ存在することが確認された。 $^{13}\text{C}$ -NMRチャートでも131~123ppm、28~27ppm、6~5ppmにトリフルオロ

プロピル基を示唆するピークが存在し、1.4 ppmにトリメチルシリル基を示唆するピークが存在することが確認された。これらの値は、構造解析の対象である白色粉末状の固形物が式(21)の構造を有することを示している。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式(22)の構造であると判断される。

5



#### 実施例 17

<化合物(10)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成>

- 10 滴下ロート、還流冷却器、温度計および攪拌子を備えた500ml-4つ口フラスコを氷浴中に設置し、この4つ口フラスコに実施例1で得られた化合物(10) 10gおよびテトラヒドロフラン(200ml)を導入した。液体窒素を用いて充分冷却した後、これに2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリクロロシラン/メチレンクロライド溶液(50wt%) (10.17g、化合物Bに対し

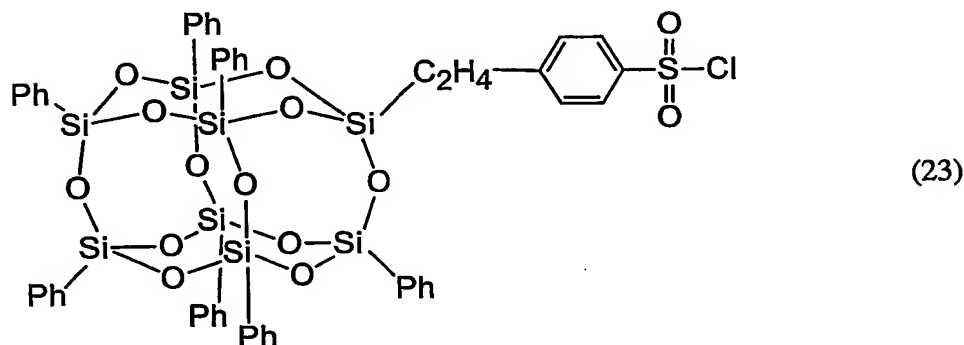
て1.5当量)を加えた。その後、再び氷浴中でさらに1時間攪拌させた後、反応液を濾過した。ロータリーエバポレータを用いて、濾液から溶剤を除去し、粘ちょう性液体を得た。この粘ちょう性液体に酢酸エチル(100ml)を加えた後、白濁するまでロータリーエバポレータにて濃縮して、そのまま大気圧下で4時間静置した。その後、ガラスフィルターにて濾過を行い、白色の結晶(1.16g:収率10%)を得た。この結晶をオルトジクロロベンゼンに溶解してガスクロマトグラフィー測定を行った結果、不純物等の存在は確認されなかった。GPC測定の結果でも、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。IR、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、および<sup>29</sup>Si-NMRの結果から、得られた化合物が式(23)で表される構造を有していることが分かった。

IR:  $\nu = 1430$  (Si-Ph), 1380, 1190 ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1020 (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>H NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $\delta$  7.79~7.30 (m, 39H, Si-[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], -[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]-SO<sub>2</sub>Cl), 2.91 (t, 2H, -[CH<sub>2</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 1.23 (t, 2H, Si-[CH<sub>2</sub>]-)

<sup>13</sup>C NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm): 152.3, 142.0, 129.3, 127.2 (-[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]-SO<sub>2</sub>Cl), 134.3, 131.1, 130.2, 128.1 (Si-[C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]), 29.0 (-[CH<sub>2</sub>]-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 13.0 (Si-[CH<sub>2</sub>]-)

<sup>29</sup>Si NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm): -66.69 (-CH<sub>2</sub>-[SiO<sub>1.5</sub>]), -78.35, -78.41, -78.67 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-[SiO<sub>1.5</sub>])



#### 実施例 18

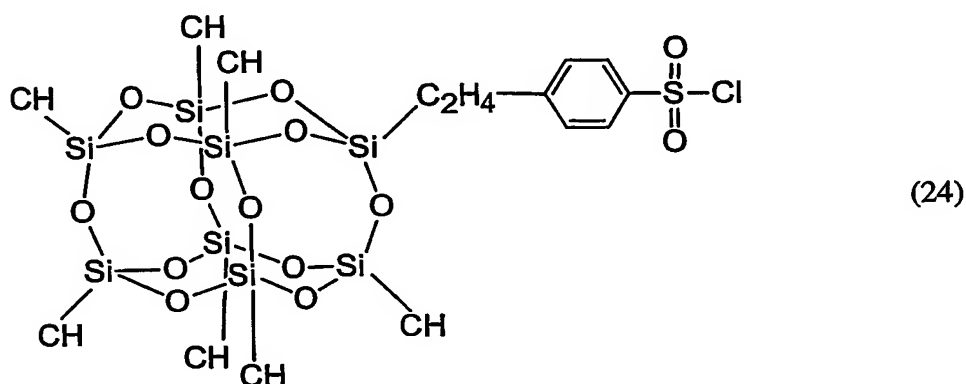
<化合物(11)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルー



ヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物（１０）の代わりに実施例５で得られる化合物（１１）を用いる以外は、実施例１７と同様の操作を行うことにより、式（２４）で示される化合物を得ることができる。

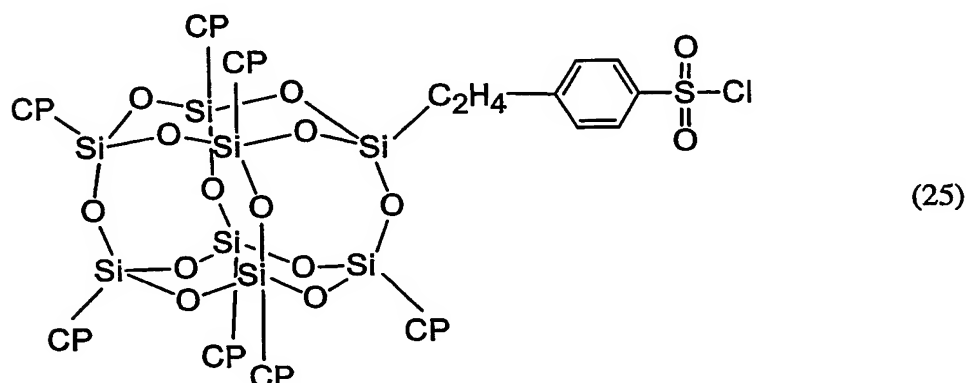
5



実施例１９

＜化合物（１４）を原料とした２－（４－クロロスルフォニルフェニル）エチルヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物（１０）の代わりに実施例７で得られる化合物（１４）を用いる以外は、  
10 実施例１７と同様の操作を行うことにより、式（２５）で示される化合物を得ることができる。



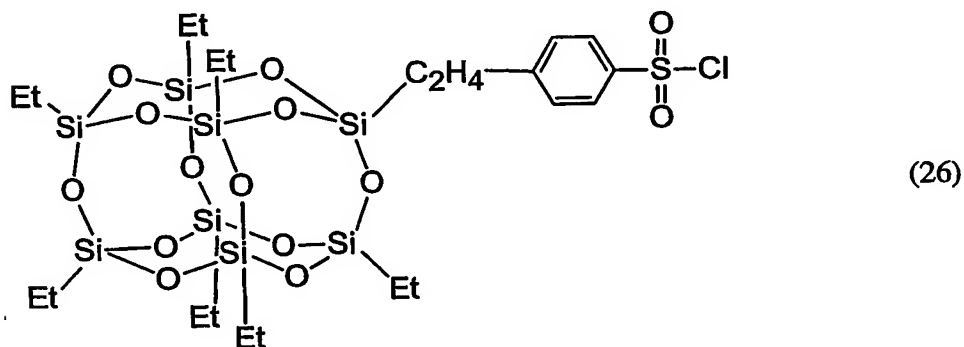
実施例２０

＜化合物（１５）を原料とした２－（４－クロロスルフォニルフェニル）エチルヘ

ヘプタエチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物（１０）の代わりに実施例９で得られる化合物（１５）を用いる以外は、実施例１７と同様の操作を行うことにより、式（２６）で示される化合物を得ることができる。

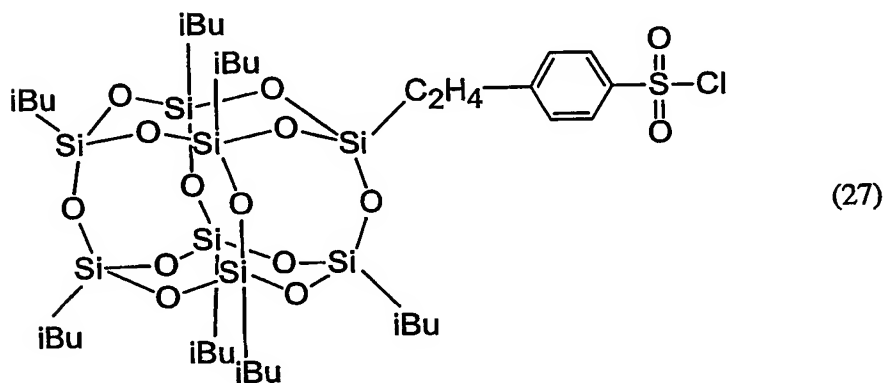
5



実施例 2 1

＜化合物（１８）を原料とした２－（４－クロロスルフォニルフェニル）エチルーヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

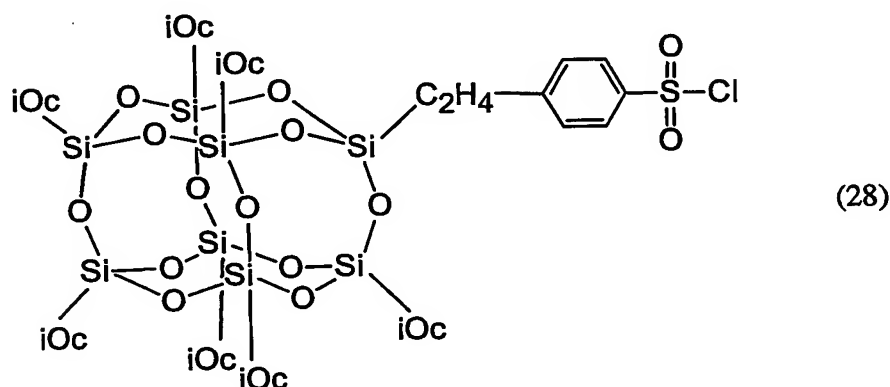
化合物（１０）の代わりに実施例１１で得られる化合物（１８）を用いる以外は、  
10 実施例１７と同様の操作を行うことにより、式（２７）で示される化合物を得ることができる。



実施例 2 2

＜化合物（１９）を原料とした２－（４－クロロスルフォニルフェニル）エチルー  
15 ヘプタイソオクチルオクタシルセスキオキサンの合成＞

化合物(10)の代わりに実施例13で得られる化合物(19)を用いる以外は、実施例17と同様の操作を行うことにより、式(28)で示される化合物を得ることができる。



## 5 実施例 23

＜化合物(22)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルーヘプタトリフルオロプロピルオクタシルセスキオキサンの合成＞

滴下ロート、還流冷却器、温度計および攪拌子を備えた500ml-4つ口フラスコを氷浴中に設置し、この4つ口フラスコに実施例15で得られた化合物(22)

- 10 11. 37 g、テトラヒドロフラン(300 g)およびトリエチルアミン(1.5 g)を導入し、攪拌した。これに2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルトリクロロシラン/メチレンクロライド溶液(50 wt%) (10.14 g、化合物(22)に対して1.5当量)を加え、3時間攪拌させた後、反応液を濾過した。ロータリーエバポレータを用いて、濾液から溶剤を留去し、粘ちょう性液体を得た。
- 15 この粘ちょう性液体にトルエンを加えた後、白濁するまでロータリーエバポレータにて濃縮して、そのまま大気圧下で4時間静置した。この操作を3回繰り返した後、析出物をメチレンクロライドに再溶解させ、白濁するまでトルエンを加え、-34℃の冷凍庫内に静置した。この操作を2回繰り返した後、キシレンから再結晶して無色の結晶(0.1 g : 収率0.77%)を得た。この結晶のGPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>1</sup>C-NMR、および<sup>29</sup>Si-NMRの結果から、この化合物が式(29)で表
- 20

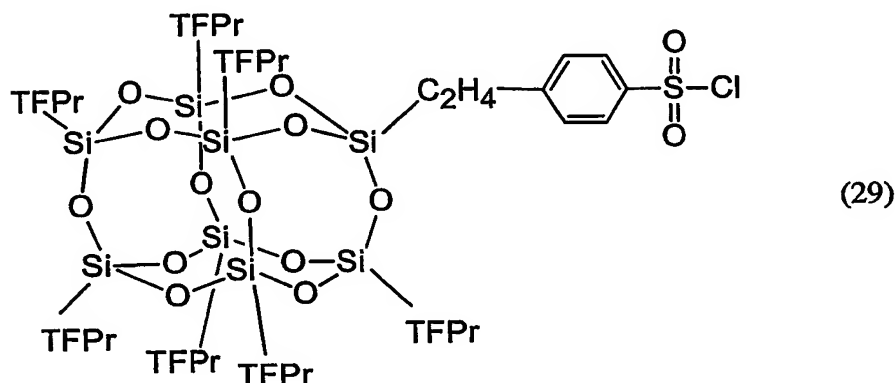
される構造を有していることが分かった。

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta=0.0$  ppm): 7.98, 7.96, 7.45, 7.25 (s, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 2.83 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 2.15 (m, 14H,  $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), 1.10 (t, 2H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 0.95 (m, 14H,  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ),

5  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta=0.0$  ppm): 151.9, 142.5, 129.0, 127.6 ( $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 127.0 ( $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), 28.9 ( $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 27.9 ( $-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ ), 13.0 ( $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 4.0 ( $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ )

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta=0.0$  ppm): -67.54 ( $-\text{CH}_2-[\text{SiO}_{1.5}]$ ), -67.60, -67.62, -67.73 ( $\text{C}_6\text{H}_5-[\text{SiO}_{1.5}]$ )

10



#### 実施例 24

<化合物 (30) を原料とした 2-(4-クロロスルフォニルフェニル) エチルヘプタフェニルオクタシルセスキオキサンの合成>

滴下ロート、還流冷却器、温度計および攪拌子を備えた 500ml-4 口フラスコに、氷浴中、式 (30) で示される化合物 (10g、トリシラノールフェニル POSS、米国 Hybrid Plastics 社製)、トリエチルアミン (4.34g、シラノールに対して 1.3 当量) およびテトラヒドロフラン (250ml) を導入した。

2-(4-クロロスルフォニルフェニル) エチルトリクロロシラン/メチレンクロライド溶液 (50wt-%) (10.89g、化合物 (30) に対して 1.5 当量)

20 を加え、室温にて 4 時間攪拌した後反応液を濾過した。ロータリーエバポレータにて溶剤を留去し、白色の粘ちょう性液体を得た。得られた粘ちょう性液体に酢酸エ

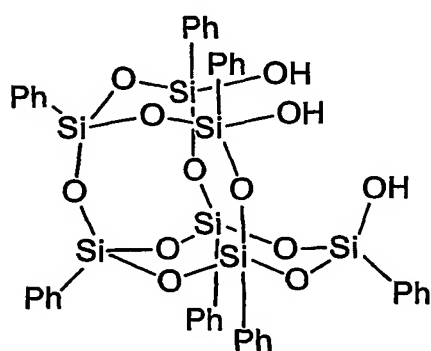
チル (100ml) を加えた後、白濁するまでロータリーエバポレータにて濃縮し、そのまま大気圧下で4時間静置した。その後、ガラスフィルター (G3級) にて濾過を行い、無色の結晶 1.28 g を得た (収率 10%)。得られた化合物をオルトジクロロベンゼンに溶解 (30.2wt-%) させてガスクロマトグラフィー測定  
 5 を行った結果、不純物等の存在は確認されなかった。GPC測定を行った結果、単一ピークを確認し、不純物等の存在は確認されなかった。IR、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、および $^{29}\text{Si}$  NMRの結果から、化合物が実施例17で示される式(23)で表される構造を有していることが分かった。

IR:  $\nu = 1430$  (Si-Ph), 1380, 1190 ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 1135~1090 (Si-Ph), 1090~1020  
 10 (Si-O-Si)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm):  $\delta$  7.79~7.30 (m, 39H, Si-[ $\text{C}_6\text{H}_5$ ], -[ $\text{C}_6\text{H}_4$ ]- $\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 2.91 (t, 2H, -[ $\text{CH}_2$ ]- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 1.23 (t, 2H, Si-[ $\text{CH}_2$ ]-)

$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm): 152.3, 142.0, 129.3, 127.2 (-[ $\text{C}_6\text{H}_4$ ]- $\text{SO}_2\text{Cl}$ ), 134.3, 131.1, 130.2, 128.1 (Si-[ $\text{C}_6\text{H}_5$ ]), 29.0 (-[ $\text{CH}_2$ ]- $\text{C}_6\text{H}_4$ -),  
 15 -, 13.0 (Si-[ $\text{CH}_2$ ]-)

$^{29}\text{Si}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS標準:  $\delta = 0.0$  ppm): -66.69 ( $-\text{CH}_2-[\text{SiO}_{1.5}]$ ), -78.35, -78.41, -78.67 ( $\text{C}_6\text{H}_5-[\text{SiO}_{1.5}]$ )



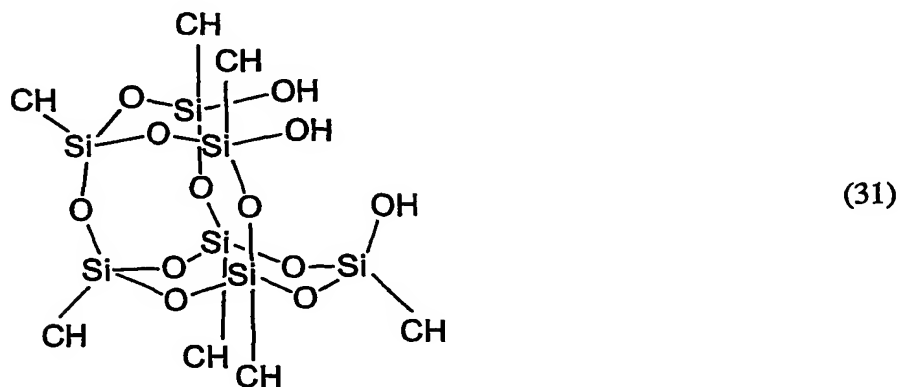
(30)

#### 実施例 25

20 <化合物(31)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルーヘプタシクロヘキシルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物(30)の代わりに式(31)で示される化合物(トリシラノールシクロ

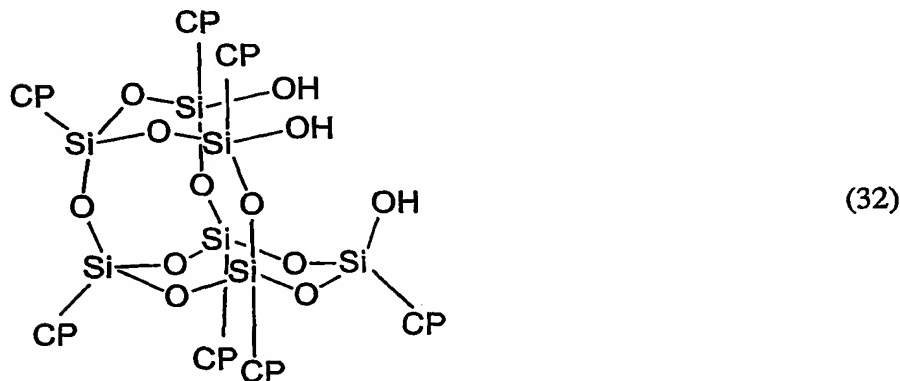
ヘキシルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例24と同様の操作を行うことにより、実施例18に記載の化合物(24)を得ることができる。



#### 5 実施例 2 6

<化合物(32)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルーヘプタシクロペンチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物(30)の代わりに式(32)で示される化合物(トリシラノールシクロペンチルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例24と同様の操作を行うことにより、実施例19に記載の化合物(25)を得ることができる。



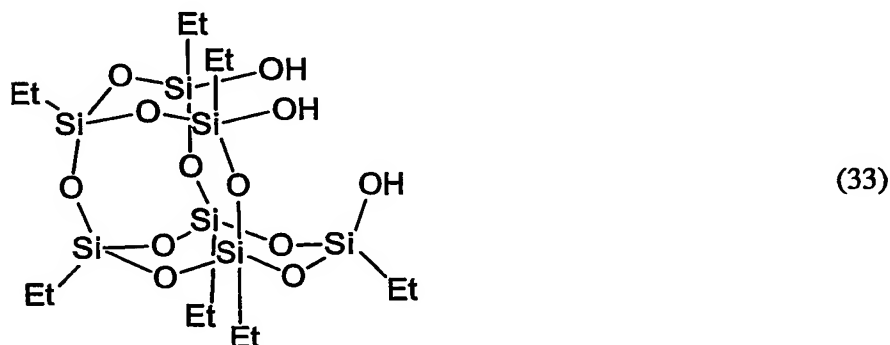
#### 実施例 2 7

<化合物(33)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルー

ヘプタエチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物(30)の代わりに式(33)で示される化合物(トリシラノールエチル POSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例24と同様の操作を行うことにより、実施例20に記載の化合物(26)を得ることができる。

5

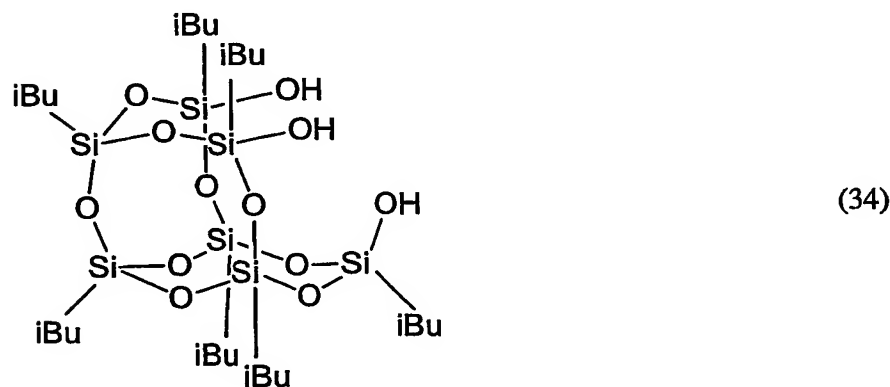


実施例28

<化合物(34)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルーヘプタイソブチルオクタシルセスキオキサンの合成>

化合物(30)の代わりに式(34)で示される化合物(トリシラノールイソブチル POSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例24と同様の操作を行うことにより、実施例21に記載の化合物(27)を得ることができる。

10

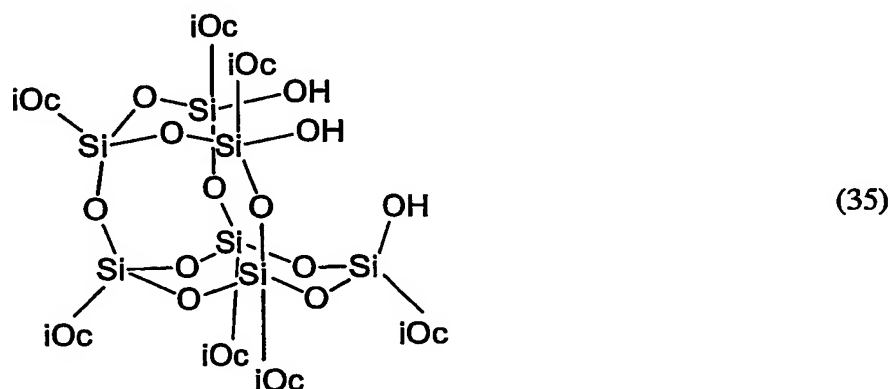


実施例29

<化合物(35)を原料とした2-(4-クロロスルフォニルフェニル)エチルーヘプタイソオクチルオクタシルセスキオキサンの合成>

15

化合物(30)の代わりに式(35)で示される化合物(トリシラノールイソオクチルPOSS、米国Hybrid Plastics社製)を用いる以外は、実施例24と同様の操作を行うことにより、実施例22に記載の化合物(28)を得ることができる。

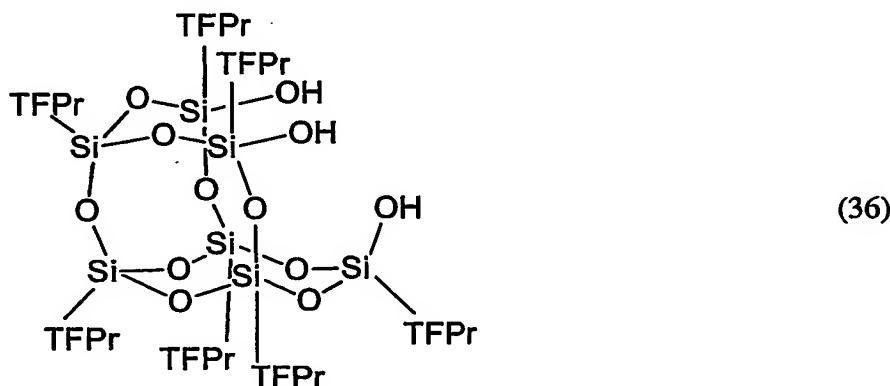


## 5 実施例30

滴下ロート、還流冷却器、温度計および攪拌子を備えた300ml-4つ口フラスコを氷浴中に設置した。この4つ口フラスコに実施例15で得られた化合物(22) 5gを入れ、酢酸ブチル(50g)に溶解させた後、酢酸(0.5g)を滴下した。氷浴のまま1時間攪拌した。室温に戻した後反応液を脱イオン水(100ml)にて洗浄(3回)した。ロータリーエバポレータを用いて溶媒を留去し、そのまま減圧乾燥(50℃、1時間)を行なって、粘ちょう性の液体を得た(4.3g)。得られた化合物のGPC測定を行った結果、単一ピークを示し、不純物等の存在は確認されなかった。さらにIRを用いて解析した結果、化合物(22)では観測されなかったシラノール基の存在を示唆する吸収(3400cm<sup>-1</sup>付近)を確認した。

従って、得られた化合物は式(36)で示される構造を有することが示唆された。





上記の化合物（36）を出発原料とし、前記実施例24～29に記載の方法に準じて、トリエチルアミンの存在下クロロスルフォニルフェニルエチルトリクロロシランを反応させることで、化合物（29）を誘導することができる。

#### 実施例31

##### 5 <重合用溶液の調製>

紫外線がカットされたドラフト内において、化合物（23）／メタクリル酸メチル／ $\text{L-}(-)$ ーспартин／アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気（圧力：1.0 Pa）を3回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にて化合物（23）／メタクリル酸メチル／ $\text{L-}(-)$ ーспартин／アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。この重合用溶液において、化合物（23）、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および $\text{L-}(-)$ ーспартинの割合を、この順のモル比で1：500：2：4とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が50 wt%となる量とした。

##### <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体（1a）の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり、重合時間は0.5時間であった。その後、重合体（1a）の溶液をサンプリングし、テトラヒドロフランで希釈した後、GPC測定を行った。なお、この重合反応系に

におけるモノマー転化率は、既知濃度のポリ（メチルメタクリレート）溶液のGPC測定値から得られたピーク面積を基準として解析した。モノマー転化率、重合体（1 a）の分子量および分子量分布の解析結果は、表4に示す通りであった。

#### 実施例3 2

- 5 重合時間を1時間に替えた以外は、実施例3 1と同様にして重合を行い、重合体（1 b）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例3 1の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（1 b）の分子量および分子量分布を求め、結果を表4に示した。

#### 実施例3 3

- 10 重合時間を2時間に替えた以外は、実施例3 1と同様にして重合を行い、重合体（1 c）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例3 1の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（1 c）の分子量および分子量分布を求め、結果を表4に示した。

#### 実施例3 4

- 15 重合時間を3時間に替えた以外は、実施例3 1と同様にして重合を行い、重合体（1 d）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例3 1の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（1 d）の分子量および分子量分布を求め、結果を表4に示した。

#### 実施例3 5

- 20 重合時間を4時間に替えた以外は、実施例3 1と同様にして重合を行い、重合体（1 e）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例3 1の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（1 e）の分子量および分子量分布を求め、結果を表4に示した。

#### 実施例3 6

- 25 重合時間を14時間に替えた以外は、実施例3 1と同様にして重合を行い、重合体（1 f）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例3 1の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（1 f）の分子量および分子量分布を求め、結果を表4に示した。

## 実施例 3 7

## &lt;重合用溶液の調製&gt;

この実施例においては、重合用溶液における化合物(23)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-(−)−スパルテインの割合を、この順のモル比で1:

- 5 50.0:1:2とした。そしてアニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が50wt%となるように用いた。

- 紫外線がカットされたドラフト内において、化合物(23)/メタクリル酸メチル/L-(−)−スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気(圧力:1.0Pa)を行なった。凍結させた溶液を室温で融解させた後、乾燥アルゴンガスを封入した。凍結真空脱気とアルゴンガス封入を行う操作を計3回繰り返し行なった後、アルゴン封入の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にて化合物(23)/メタクリル酸メチル/L-(−)−スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させ、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。
- 15

## &lt;重合&gt;

- 封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体(2a)の褐色で粘りような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり、重合時間は1時間であった。その後、重合体(2a)の溶液をサンプリングし、テトラヒドロフランにて希釈した後、GPC測定を行なった。この重合反応系におけるモノマー転化率は、重合体(2a)の溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、<sup>1</sup>H-NMR測定を行って、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の関係から求めた。モノマー転化率、重合体(2a)の分子量および分子量分布を解析した結果を表4に示す。
- 20

## 25 実施例 3 8

重合時間を2時間に替えた以外は、実施例37と同様にして重合を行い、重合体(2b)の褐色で粘りような溶液を得た。そして、実施例37の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体(2b)の分子量および分子量分布を求め、結果を表4に

示した。

<表4>

実施例 No.	重合物 No.	転化率 (mol-%)	数平均分子量 (Mn)	分散度 (Mw/Mn)
31	1a	6.51	3,000	1.11
32	1b	8.42	4,300	1.11
33	1c	16.7	9,400	1.10
34	1d	18.9	13,500	1.09
35	1e	34.3	20,600	1.11
36	1f	67.3	39,600	1.13
37	2a	4.4	3,800	1.15
38	2b	8.2	4,200	1.12

### 実施例 39

#### <重合用溶液の調製>

- 5 この実施例においては、重合用溶液における化合物 (23)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 300 : 1 : 2 とした。そして、アニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が 50 wt % となるように用いた。

- 紫外線がカットされたドラフト内において、化合物 (23) / メタクリル酸メチル / L-(-)-スパルテイン / アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気 (圧力: 1.0 Pa) を 3 回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にて化合物 (23) / メタクリル酸メチル / L-(-)-スパルテイン / アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。

#### <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合

体（３ a）の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり、重合時間は2時間であった。実施例31と同様にして、モノマー転化率、重合体（3 a）の分子量および分子量分布を求めた結果を表5に示した。

#### 実施例40

- 5 重合時間を4.2時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体（3 b）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（3 b）の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

#### 実施例41

- 10 重合時間を6.2時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体（3 c）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（3 c）の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

#### 実施例42

- 15 重合時間を9時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体（3 d）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（3 d）の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

#### 実施例43

- 20 重合時間を12時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体（3 e）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（3 e）の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

#### 実施例44

- 25 重合時間を20時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体（3 f）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体（3 f）の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

## 実施例 4 5

重合時間を6時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体(3g)の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体(3g)の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

## 実施例 4 6

重合時間を8.5時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体(3h)の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体(3h)の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

## 実施例 4 7

重合時間を11時間に替えた以外は、実施例39と同様にして重合を行い、重合体(3i)の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、モノマー転化率、重合体(3i)の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

## 実施例 4 8

## &lt;重合用溶液の調製&gt;

この実施例においては、重合用溶液における化合物(23)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で1:300:2:4とした。そして、アニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が50wt%となるように用いた。

紫外線がカットされたドラフト内において、化合物(23)/メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気(圧力:1.0Pa)を3回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にてケイ素化合物/メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じ

た。

### <重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体（4 a）の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃、重合時間5間は2時間であった。実施例31と同様にして、モノマー転化率、重合体（4 a）の分子量および分子量分布を求めた結果を表5に示した。

### 実施例49

重合時間を4時間に替えた以外は、実施例48と同様にして重合を行い、重合体（4 b）の褐色で粘ちような溶液を得た。そして、実施例31の場合と同様にして、10モノマー転化率、重合体（4 b）の分子量および分子量分布を求め、結果を表5に示した。

<表5>

実施例 No.	重合物 No.	転化率 (mol-%)	数平均分子量 (Mn)	分散度 (Mw/Mn)
39	3a	10.1	2,600	1.10
40	3b	14.4	4,700	1.08
41	3c	16.6	6,500	1.07
42	3d	22.8	10,900	1.07
43	3e	27.9	13,200	1.08
44	3f	39.9	18,400	1.10
45	3g	34.7	13,500	1.07
46	3h	52.8	20,500	1.09
47	3i	59.5	26,500	1.08
48	4a	18.4	6,600	1.08
49	4b	23.2	8,200	1.08

### 実施例50

#### <重合用溶液の調製>

15 この実施例においては、重合用溶液における化合物（23）、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-（-）-スパルテインの割合を、この順のモル比で1：

500 : 0.5 : 1とした。そしてアニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が50wt%となるように用いた。

- 紫外線がカットされたドラフト内において、化合物(23)/メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別
- 5 に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気(圧力: 1.0Pa)を行なった。凍結させた溶液を室温で融解させた後、乾燥アルゴンガスを封入した。凍結真空脱気とアルゴンガス封入を行う操作を計3回繰り返し行なった後、アルゴン封入の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にて化合物(23)/
- 10 メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させ、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。

#### <重合および分析>

- 封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体(5a)の褐色で粘りような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり、
- 15 重合時間は2時間であった。実施例31と同様に、重合体(5a)の分子量および分子量分布を求め、結果を表6に示した。更に、重合体(5a)の熱分解温度を求め、結果を表6に示した。

#### 実施例51

- この実施例においては、重合用溶液における化合物(23)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で1 :
- 20 500 : 1 : 2とし、重合時間を2時間に変更した以外は、実施例50と同様に重合させ、重合体(5b)の溶液を得た。実施例31と同様に、重合体(5b)の分子量および分子量分布を求め、結果を表6に示した。更に、重合体(5b)のガラス転移点および熱分解温度を求め、これらの結果を表6に示した。

#### 25 実施例52

##### <重合用溶液の調製>

この実施例においては、重合用溶液における化合物(23)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で1 :



500 : 2 : 4とした。そして、アニソールを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が50wt%となるように用いた。

紫外線がカットされたドラフト内において、化合物(23)/メタクリル酸メチル/L-(一)ースパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気(圧力: 1.0Pa)を3回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にて化合物(23)/メタクリル酸メチル/L-(一)ースパルテイン/アニソール溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。

#### <重合および分析>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体(6a)の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり、重合時間は2時間であった。実施例31と同様にして、モノマー転化率、重合体(6a)の分子量および分子量分布を求め、結果を表6に示した。更に、重合体(6a)の熱分解温度を求め、結果を表6に示した。

#### 実施例53

重合時間を3時間に替えた以外は、実施例52と同様にして重合を行い、重合体(6b)の褐色で粘ちような溶液を得た。実施例31と同様にして、モノマー転化率、重合体(6b)の分子量および分子量分布を求め、結果を表6に示した。更に、重合体(6b)のガラス転移温度および熱分解温度を求め、これらの結果を表6に示した。

#### 実施例54

##### <重合用溶液の調製および重合>

重合時間を4時間に替えた以外は、実施例52と同様にして重合を行い、重合体(6c)の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、モノマー転化率、並びに重合体(6c)の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、これらの結果を表6に示した。

## 実施例 5 5

重合時間を 0.5 時間に替えた以外は、実施例 5 2 と同様にして重合を行い、重合体 (6 d) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、モノマー転化率、並びに重合体 (6 d) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を  
5 求め、これらの結果を表 6 に示した。

## 実施例 5 6

重合時間を 1.5 時間に替えた以外は、実施例 5 2 と同様にして重合を行い、重合体 (6 e) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、モノマー転化率、並びに重合体 (6 e) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を  
10 求め、これらの結果を表 6 に示した。

## 実施例 5 7

## &lt;重合用溶液の調製および重合&gt;

重合時間を 2.5 時間に替えた以外は、実施例 5 7 と同様にして重合を行い、重合体 (6 f) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、重合体 (6 f) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、これらの結果を表 6 に示した。  
15

## 実施例 5 8

## &lt;重合用溶液の調製および重合&gt;

重合時間を 2.1 時間に替えた以外は、実施例 5 2 と同様にして重合を行い、重合体 (6 g) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、モノマー転化率、並びに重合体 (6 g) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、これらの結果を表 6 に示した。  
20

## 実施例 5 9

重合時間を 3.5 時間に替えた以外は、実施例 5 2 と同様にして重合を行い、重合体 (6 h) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、モノマー転化率、並びに重合体 (6 h) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、これらの結果を表 6 に示した。  
25

## 実施例 6 0

重合時間を5.5時間に替えた以外は、実施例52と同様にして重合を行い、重合体(6i)の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、モノマー転化率、並びに重合体(6i)の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、これらの結果を表6に示した。

#### 5 実施例61

重合時間を7.0時間に替えた以外は、実施例52と同様にして重合を行い、重合体(6j)の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、モノマー転化率、並びに重合体(6j)の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、これらの結果を表6に示した。

10

<表6>

実施例 No.	重合物 No.	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn	分散度 (Mw/Mn)	Tg (°C)	Td (°C)
50	5a	2	—	2,700	1.09	—	394
51	5b	2	—	3,400	1.09	111	379
52	6a	2	17	10,300	1.07	—	375
53	6b	3	23	13,400	1.09	106	349
54	6c	4	34	21,300	1.11	111	353
55	6d	0.5	7	3,300	1.11	107	392
56	6e	1.5	10	5,000	1.10	109	389
57	6f	2.5	—	6,700	1.07	108	373
58	6g	2.1	13	7,600	1.09	108	370
59	6h	3.5	20	11,800	1.07	98	363
60	6i	5.5	30	19,400	1.05	110	360
61	6j	7	52	33,300	1.10	112	342

化合物(23)の代わりに化合物(24)～(29)を用いて、上記の実施例に準じた方法で重合物を得ることができる。

#### 比較例1

##### <重合用溶液の調製>

15 この比較例においては、重合用溶液におけるp-トルエンスルフォニルクロライ

ド、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびＬ－（－）－スパルテインの割合を、この順のモル比で１：２００：２：４とした。そして、ジフェニルエーテルを、重合用溶液中のメタクリル酸メチルの濃度が５０ｗｔ％となるように用いた。

- 紫外線がカットされたドラフト内において、p－トルエンスルフォニルクロライド
- 5   ド／メタクリル酸メチル／Ｌ－（－）－スパルテイン／ジフェニルエーテル溶液と臭化第一銅とを、それぞれ個別に二又の耐熱ガラス製アンプルに導入した。その後、両者が混合しない様に注意しながら、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気（圧力：１．０Ｐａ）を３回行なった。真空の状態を保持したまま、二又の耐熱ガラス製アンプル中にてp－トルエンスルフォニルクロライド／メタクリル
- 10   酸メチル／Ｌ－（－）－スパルテイン／ジフェニルエーテル溶液と臭化第一銅とを混合させた後、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。

#### <重合および分析>

- 封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体（８ａ）の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は７０℃であり、
- 15   重合時間は１５分であった。前記と同様にして重合体（８ａ）の分子量、分子量分布および熱分解温度を求め、これらの結果を表７に示した。

#### 比較例２

- 重合時間を１時間に替えた以外は、比較例１と同様にして重合を行い、重合体（８ｂ）の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、重合体（８ｂ）の分子量、
- 20   分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表７に示した。

#### 比較例３

重合時間を２時間に替えた以外は、比較例１と同様にして重合を行い、重合体（８ｃ）の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、重合体（８ｃ）の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表７に示した。

#### 25   比較例４

重合時間を５時間に替えた以外は、比較例１と同様にして重合を行い、重合体（８ｄ）の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、重合体（８ｄ）の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表７に示した。

## 比較例 5

この比較例においては、重合用溶液における p-トルエンスルフォニルクロライド、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 200 : 1 : 2 とし、重合時間を 4 時間に替えた以外は、比較例 1 と同様にして重合を行い、重合体 (8 e) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、重合体 (8 e) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表 7 に示した。

## 比較例 6

重合時間を 5.5 時間に替えた以外は、比較例 5 と同様にして重合を行い、重合体 (8 f) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、重合体 (8 f) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表 7 に示した。

## 比較例 7

この比較例においては、重合用溶液における p-トルエンスルフォニルクロライド、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 500 : 2 : 4 とし、重合時間を 6.3 時間に替えた以外は、比較例 1 と同様にして重合を行い、重合体 (8 g) の褐色で粘ちような溶液を得た。前記と同様にして、重合体 (8 g) の分子量、分子量分布、ガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表 7 に示した。

&lt;表7&gt;

比較例 No.	重合物 No.	重合時間 (hr)	Mn	分散度 (Mw/Mn)	Tg (°C)	Td (°C)
1	8a	0.25	1,300	1.09	—	381
2	8b	1	2,400	1.09	90	362
3	8c	2	4,400	1.10	99	353
4	8d	5	6,700	1.05	104	354
5	8e	4	8,300	1.06	112	350
6	8f	5.5	13,600	1.10	105	345
7	8g	6.3	30,300	1.16	110	352

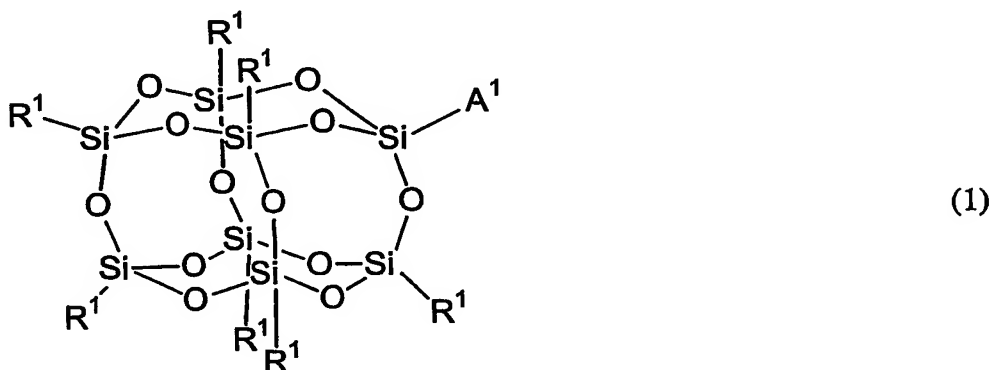
ほぼ同じ分子量の重合体について比較するとき、分子量が大きい場合を除いて、化合物（23）を開始剤として得られた重合体の方が高い熱分解温度を示す。

#### 産業上の利用可能性

- 5 本発明が提供するケイ素化合物は、優れたリビング重合性のラジカル重合開始機能を有するシルセスキオキサン誘導体であり、従来のシルセスキオキサンとは全く異なる特性を発現することが期待される。例えば、アクリル系モノマーを共存させることにより重合を開始させて、本発明のシルセスキオキサンの構造の1点を起点にしてアクリル系ポリマーを形成させることが可能である。このようにして得られた
- 10 た末端にシルセスキオキサン構造の有機基を有する重合体については、そのシルセスキオキサン構造の有機基同士の相互作用を積極的に利用することも可能である。これにより構造の明確な有機-無機複合材料が得られるだけでなく、この重合体の分子集合体としての構造を制御することも可能である。そして、本発明のケイ素化合物は、重合開始剤としての機能以外の特性をも更に有する。例えば、ハロゲン化
- 15 スルフォニル基は強い求電子性を有するため、本発明のケイ素化合物に、種々の求核試薬を反応させることにより、各種シルセスキオキサン誘導体を合成することが可能である。従って当該化合物は、有機合成に有用な中間体として活用することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 式 (1) で示されるケイ素化合物。



式 (1) において、7 個の R<sup>1</sup> は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール  
 5 および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択  
 される基であり、A<sup>1</sup> はハロゲン化スルフォニル基によって置換された有機基であ  
 る。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  
 -CH<sub>2</sub>- は -O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレ  
 ンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおい  
 10 て、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の -CH<sub>2</sub>- は -O- また  
 は -CH=CH- で置き換えられてもよい。

2. 式 (1) 中の 7 個の R<sup>1</sup> が、水素、炭素数 1 ~ 45 のアルキル、置換または非  
 置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞ  
 れ独立して選択される基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。  
 15 ここに、この炭素数 1 ~ 45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換え  
 られてもよく、任意の -CH<sub>2</sub>- は -O-、-CH=CH-、シクロアルキレンま  
 たはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えら  
 れてもよく、任意の -CH<sub>2</sub>- は -O- または -CH=CH- で置き換えられても  
 20 よい。

3. 式 (1) 中の 7 個の R<sup>1</sup> が、水素および炭素数 1 ~ 30 のアルキルからなる群

からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～30のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

- 5    4. 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ が、炭素数1～20のアルケニルおよび、炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基からなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

- ここに、炭素数1～20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。
- 10

炭素数1～20のアルキルにおいて任意の $-\text{CH}_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

5. 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ が、ナフチルおよび任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。
- 15

ここに、この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

- 20    6. 式(1)中の7個の $\text{R}^1$ が、ベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

- ここに、この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。
- 25

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置き換えられてもよい。



7. 式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられて

- 5 もよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

- 10 フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

8. 式(1)中の7個の $R^1$ が、炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である、請求項  
15 1に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

- 20 フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1~8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

- 25 9. 式(1)中の7個の $R^1$ が、フェニル、ナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

ここに、フェニルにおいて、任意の水素はハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのフェニルにおいて、任意の水素はフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよい。

フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の—C<sub>H<sub>2</sub></sub>—は—O—で置き換えられてよい。

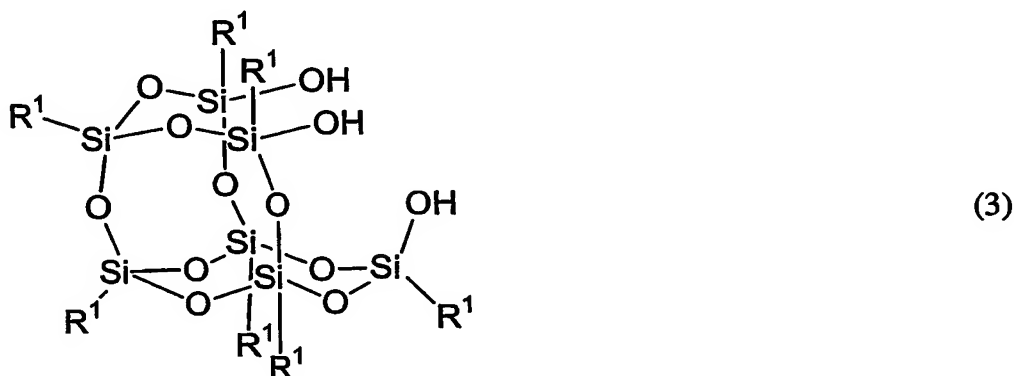
- 5 10. 式(1)中の7個のR<sup>1</sup>がエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、または非置換のフェニルである、請求項1に記載のケイ素化合物。
11. 式(1)中の7個のR<sup>1</sup>が非置換のフェニルである、請求項1に記載のケイ素化合物。
- 10 12. 請求項1に記載の式(1)中のA<sup>1</sup>が、式(2)で示される基である、請求項1～11のいずれか1項に記載のケイ素化合物。



式(2)において、Xはハロゲンであり、R<sup>2</sup>は炭素数1～3のアルキルであり、aは0～2の整数であり、Z<sup>1</sup>は単結合または炭素数1～10のアルキレンである。

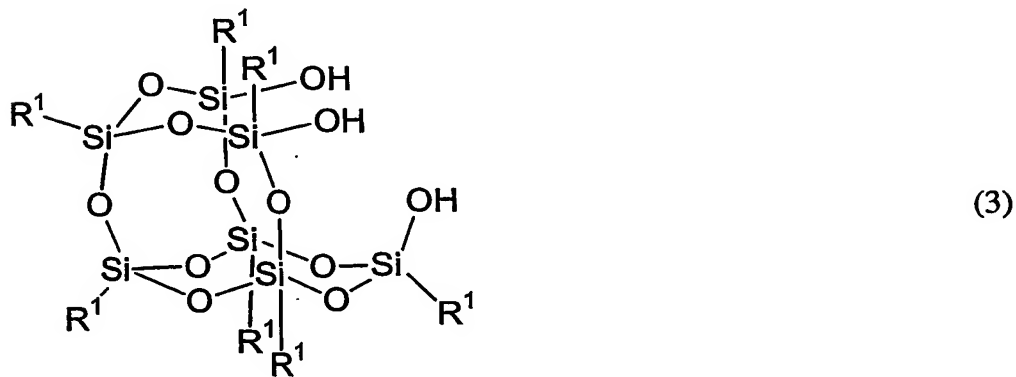
- 15 この炭素数1～10のアルキレンにおいて、任意の—CH<sub>2</sub>—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい。ハロゲン化スルフォニルおよびR<sup>2</sup>のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。
13. 式(2)中のZ<sup>1</sup>がZ<sup>2</sup>—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—である、請求項12に記載のケイ素化合物。ここに、Z<sup>2</sup>は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の—CH<sub>2</sub>—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい。
- 20 14. 式(2)において、Z<sup>1</sup>が—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—であり、Xが塩素または臭素であり、aが0である、請求項12に記載のケイ素化合物。
15. 式(3)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロ

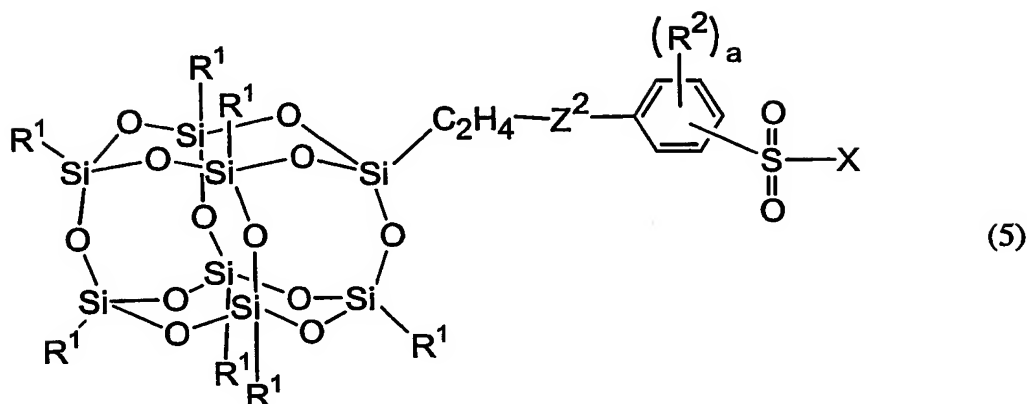
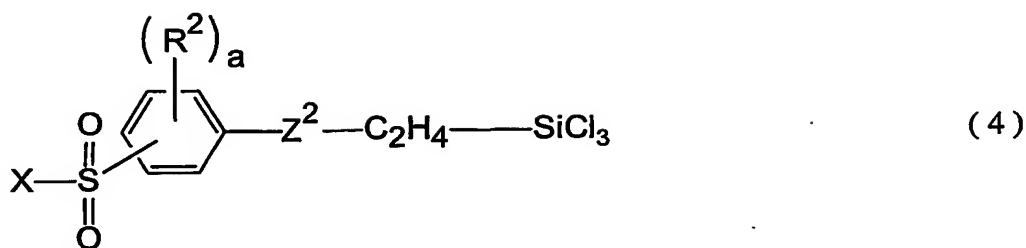
シランを反応させることを特徴とする、請求項 1 に記載の式 (1) で示されるケイ素化合物の製造方法。



- 式 (3) において、7 個の R¹ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリール  
 5 および置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択  
 される基である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられても  
 よく、任意の -CH₂- は -O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシク  
 ロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアル  
 キレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の -CH₂-  
 10 は -O- または -CH=CH- で置き換えられてもよい。

16. 式 (3) で示される化合物に式 (4) で示される化合物を反応させることを  
 特徴とする、式 (5) で示されるケイ素化合物の製造方法。





式 (3) 中の  $\text{R}^1$  は、炭素数 1～8 のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される 1 つの基である。ここに、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $\text{CH}_2$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の  $-\text{CH}_2-$  は  $-\text{O}-$  で置き換えられてもよい。

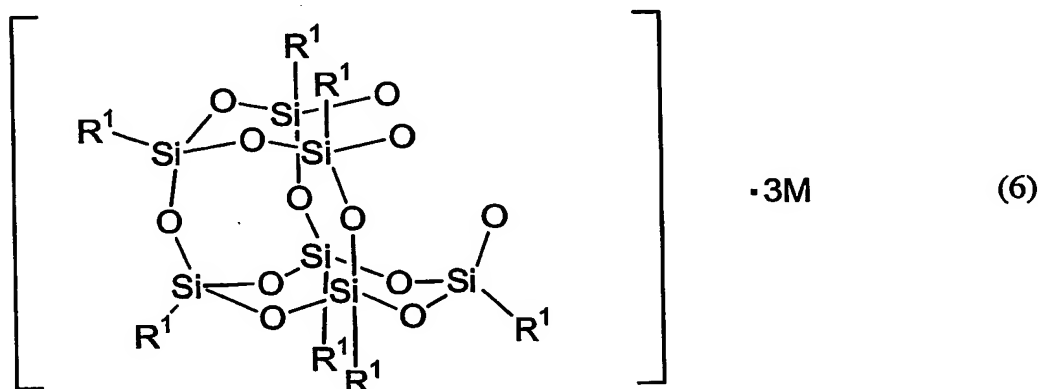
そして式 (5) 中の  $\text{R}^1$  は、式 (3) 中の  $\text{R}^1$  と同一の意味を有する。

式 (4) において、 $\text{X}$  はハロゲンであり、 $\text{R}^2$  は炭素数 1～3 のアルキルであり、 $a$  は 0～2 の整数であり、 $\text{Z}^2$  は単結合または炭素数 1～8 のアルキレンである。

この炭素数 1～8 のアルキレンにおいて、任意の  $-\text{CH}_2-$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$  または  $-\text{OCO}-$  で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよび  $\text{R}^2$  のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

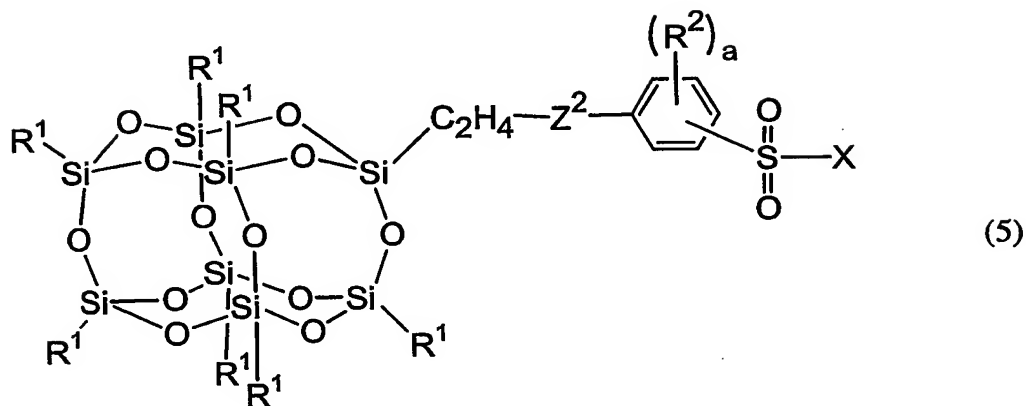
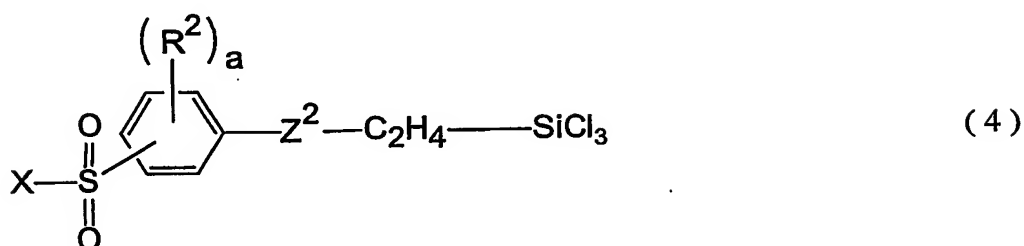
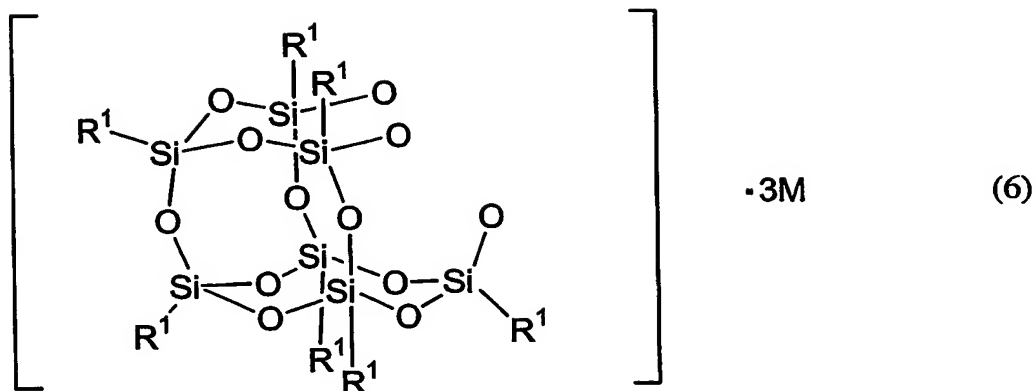
式(5)におけるX、 $R^2$ 、a、および $Z^2$ の意味、並びにハロゲン化スルフォニルおよび $R^2$ のベンゼン環への結合位置は、式(4)におけるこれらとそれぞれ同一である。

17. 式(6)で示される化合物にハロゲン化スルフォニル基を有するトリクロロシランを反応させることを特徴とする、請求項1に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



- 式(6)において、7個の $R^1$ は、水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。そして、このアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

18. 式(6)で示される化合物に式(4)で示される化合物を反応させることを特徴とする、式(5)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(6)において、 $R^1$ は炭素数1~8のアルキル、フェニル、非置換のナフチルおよびフェニルアルキルからなる群から選択される1つの基であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。ここに、炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルにおける任意の水素は、ハロゲン、メチル、またはメトキシで置き換えられてもよい。フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数1~4のア

ルキル、エテニル、またはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。

そして式(5)中の $\text{R}^1$ は、式(6)中の $\text{R}^1$ と同一の意味を有する。

式(4)において、 $\text{X}$ はハロゲンであり、 $\text{R}^2$ は炭素数1～3のアルキルであり、

5  $a$ は0～2の整数であり、 $\text{Z}^2$ は単結合または炭素数1～8のアルキレンである。

炭素数1～8のアルキレンにおいて、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ または $-\text{OCO}-$ で置き換えられてもよい。そして、ハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ のベンゼン環への結合位置は、ともに任意の位置である。

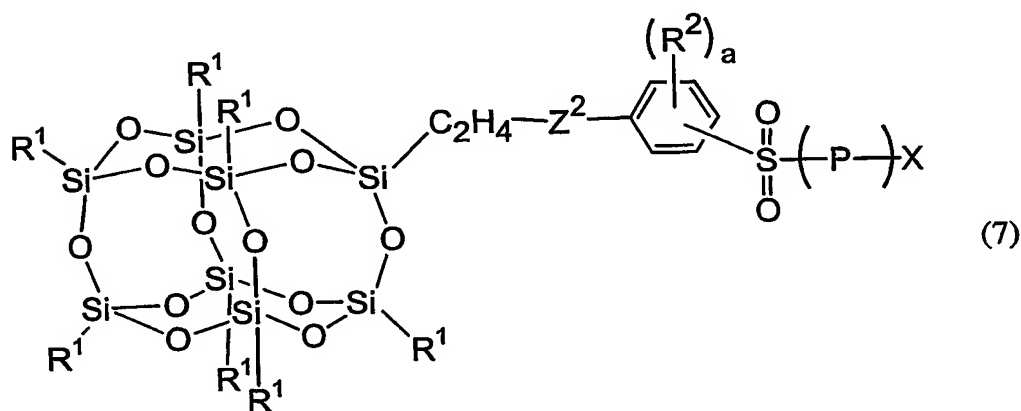
式(5)における $\text{X}$ 、 $\text{R}^2$ 、 $a$ 、および $\text{Z}^2$ の意味、並びにハロゲン化スルフォニル

10 および $\text{R}^2$ のベンゼン環への結合位置は、式(4)におけるこれらとそれぞれ同一である。

19. 請求項1に記載の式(1)で示されるケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒としてビニル系単量体を重合することによって得られる重合体。

20. 請求項18に記載の式(5)で示される化合物を開始剤とし、遷移金属錯体

15 を触媒としてビニル系単量体を重合して得られる、式(7)で示される重合体。



式(7)における $\text{R}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{R}^2$ 、 $a$ および $\text{X}$ の意味、並びにベンゼン環へのハロゲン化スルフォニルおよび $\text{R}^2$ の結合位置は、請求項18に記載の式(6)におけるこれらと同一であり、 $\text{P}$ はビニル系重合体である。

20 21. ビニル系単量体が(メタ)アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項19または20に記載の重合体。

22. ビニル系単量体が（メタ）アクリル酸誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項19または20に記載の重合体。

23. 開始剤として請求項1に記載の式（1）で示される化合物を用い、触媒として遷移金属錯体を用いることを特徴とするビニル系単量体の重合方法。

- 5 24. 請求項18に記載の式（5）で示される化合物を開始剤として用い、触媒として遷移金属錯体を用いてビニル系単量体を重合することを特徴とする、請求項20に記載の式（7）で示される重合体の製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10084

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F7/21, C08F4/06, C08F12/04, C08F20/10, C08G77/28,  
C08G77/442

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F7/21, C08F4/06, C08F12/04, C08F20/10, C08G77/28,  
C08G77/442

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN).

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6100417 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force), 08 August, 2000 (08.08.00), (Family: none)	1-24
A	JP 2001-247741 A (Japan Automobile Research Institute), 11 September, 2001 (11.09.01), (Family: none)	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 September, 2003 (11.09.03)

Date of mailing of the international search report  
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07F7/21, C08F4/06, C08F12/04, C08F20/10, C08G77/28, C08G77/442

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C07F7/21, C08F4/06, C08F12/04, C08F20/10, C08G77/28, C08G77/442

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 6100417 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force) 2000. 08. 08 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2001-247741 A (財団法人日本自動車研究所) 2001. 09. 11 (ファミリーなし)	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 09. 03

国際調査報告の発送日

30. 09. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443